Einzelschriften
zur
Chemischen Technologie

herausgegeben
von

Dr. Th. Weyl
Privatdozent an der Technischen Hochschule zu Berlin

Dritte Lieferung

FETTE, ÖLE, WACHSE USW.

von Dr. C. Stiepel

LEIPZIG 1911
Verlag von Johann Ambrosius Barth
Dörrienstraße 16

Chemische Technologie der Fette, Öle, Wachse usw.

Bearbeitet

von

Dr. C. Stiepel

in Hannover

Mit 22 Abbildungen im Text

LEIPZIG 1911

Verlag von Johann Ambrosius Barth

Dörrienstraße 16

Inhalt.

III. Reinigung der Fette, Öle und Wachse.

IV. Die technisch wichtigsten Fette, Öle und Wachse, ihre technische Gewinnung, Eigenschaften und Verwertung.

V. Die industrielle Verwertung und Weiterverarbeitung der Fette und Öle.

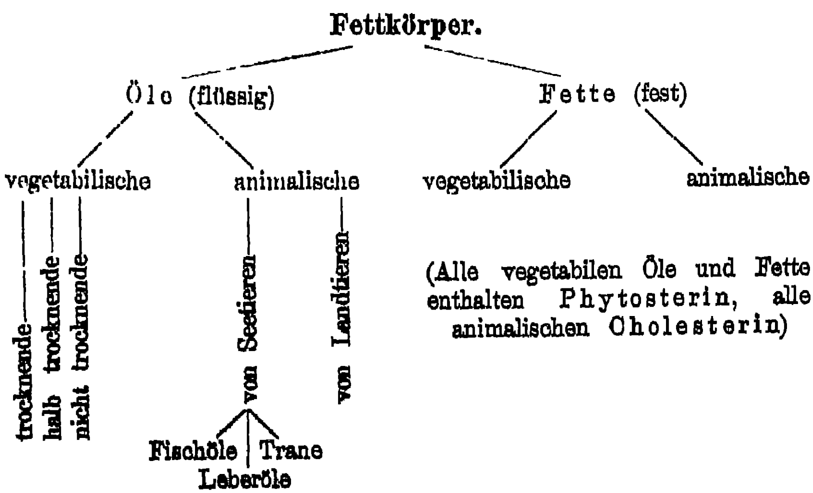
Die Seifenfabrikation.

Die Glyzerinfabrikation.

Einleitung.

Unter **den Begriff Fette, Öle und Wachse** fallen im engeren Rahmen die in der Natur fertig gebildeten Substanzen, welche aus Estern der höheren Glieder der verschiedenen Reihen der Fettsäuren bestehen. Der weitere Sprachgebrauch belegt mit dem Namen „Öl" eine weit größere Menge von Stoffen teils gleichfalls Naturprodukte, teils Erzeugnisse der verschiedensten Techniken, wie z. B. ätherische Öle, Mineralöle, Harzöle, Teeröle, Oleum usw. Die chemische Technologie der Fette, Öle und Wachse umfaßt nur die erstgenannte Gruppe von Körpern.

Die Fette und Öle unterscheiden sich dabei dadurch von den Wachsen, daß erstere Glyzerinester, letztere Ester ein- oder zweiwertiger Alkohole von großer Kohlenstoffatomzahl sind. Eine weitere streng systematische Einteilung der Fette, Öle und Wachse ist jedoch bislang nicht möglich. Was die Unterscheidung zwischen Fetten und Ölen anbetrifft, so nennt man die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Fette „Öle". Eine weitere Einteilung gibt folgendes von Lewkowitsch[1]) aufgestelltes Schema:



1) Lewkowitsch, Technologie der Fette, 1. Bd. (1905).

Allen Fetten und Ölen werden ihre physikalischen und chemischen Unterschiede durch die Verschiedenheit der in denselben enthaltenen, an Glyzerin gebundenen höheren, teils gesättigten, teils ungesättigten Fettsäuren verliehen.

Bei den Wachsen unterscheidet man lediglich zwischen Tier- und Pflanzenwachsen.

Was die **chemische Konstitution der Fette und Öle** betrifft, so bilden dieselben durchweg die Triglyzerinester oder neutralen Glyzerinester des dreiwertigen Alkohols „Glyzerin", wie dies durch die folgende Gleichung ausgedrückt ist, in welcher R das Säureradikal irgend einer Fettsäure bezeichnet:

$$C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + 3\,ROH = C_3H_5\begin{cases}OR\\OR\\OR\end{cases} + 3\,H_2O.$$

Glyzerin — Fettsäure — normales Triglycerid

Gemischte Glyceride entstehen durch Eintritt eines oder zweier anderer Säureradikale R_1 und R_2 an Stelle von R.

Mono- und Diglyceride, welche die Theorie ja auch voraussieht, kommen in der Natur nicht vor, sie können aber synthetisch dargestellt werden und entstehen bei der Spaltung der Fette und Öle als Zwischenprodukte der vollständigen Spaltung in Glyzerin und freie Fettsäure.

Von den **ein- oder zweiwertigen Alkoholen,** welche in Verbindung mit den Fettsäuren die Wachse bilden, wären zu nennen der Cerylalkohol ($C_{26}H_{54}O$) enthalten im chinesischen Wachs, der Myricylalkohol ($C_{30}H_{62}O$) enthalten im Bienenwachs, das Cholesterin ($C_{26}H_{44}O$) des Wollfettes und das Phytosterin ($C_{26}H_{44}O$), d. i. das Cholesterin der Pflanzen.

Von den **die Fette, Öle und Wachse bildenden Fettsäuren** sollen hier nur die hauptsächlichsten Gruppen kurz angeführt werden; bezüglich der Eigenschaften derselben, wie auch ihrer Ester, muß auf die allgemeinen chemischen Handbücher verwiesen werden.

1. Säuren der Zusammensetzung $C_nH_{2n}O_2$: Selten oder weniger häufig vorkommend: Essigsäure (sehr selten), Buttersäure (im Butterfett), Isovaleriansäure (im Delphintran), Kapronsäure (im Kokosöl), Kaprylsäure (im Menschenfett—Kokosöl), Kaprinsäure (Palmkernöl, Kokosöl) Laurinsäure (Kokosöl, Lorbeeröl), Myristinsäure (Muskatbutter); fast in allen Fetten vorkommend: Palmitinsäure, Stearinsäure, ferner Arachinsäure (Erdnußöl), Cerotinsäure (Bienenwachs).

2. Säuren der Zusammensetzung $C_nH_{2n-2}O_2$: Tiglinsäure (Krotonöl), Physetölsäure (Walrat), Ölsäure (in großen Mengen in fast allen Tier- und Pflanzenfetten), Rapinsäure (Rüböl), Döglingsäure (Döglingtran), Erucasäure (Rüböl).

3. Säuren der Zusammensetzung $C_nH_{2n-4}O_2$: Linolsäure (Hauptbestandteil der trocknenden Öle).

4. Säuren der Zusammensetzung $C_nH_{2n-6}O_2$: Linolensäure (in den trocknenden Ölen), Jecorinsäure (japan. Sardinentran).

5. Säuren der Zusammensetzung $C_nH_{2n-2}O_3$ (hydroxylierte Säuren): Ricinolsäure (Rizinusöl).

6. Säuren der Zusammensetzung $C_nH_{2n}O_4$ (dihydroxylierte Säuren): Dioxystearinsäure (Rizinusöl), Lanocerinsäure (Wollfett).

Die Gemische der Ester dieser Fettsäuren in den mannigfaltigsten Zusammensetzungen bilden unsere natürlichen Fette, Öle und Wachse, deren physikalische und chemische Eigenschaften sich aus den Eigenschaften der Komponenten der die Fettkörper bildenden Einzelfette als chemische Individuen zusammensetzen. Neben diesen befinden sich in allen Fetten und Ölen noch geringe Mengen von Begleitstoffen — Nichtfette — Unverseifbares — welche zum Teil charakteristische chemische Reaktionen auf einzelne Fette geben und zu deren Unterscheidung dienen. Beccische Reaktion, Halphensche Reaktion u. a. m.

I. Vorkommen der Fette, Öle und Wachse.

a) Im Tierreich.

Im Tierreich findet sich Fett in allen Geweben und Organen massenhaft angehäuft im Fettgewebe So enthalt das Knochenmark 90%, das Fettgewebe der Nieren, der Bauchhöhle usw. bis zu 90—95% Fett. Knochen enthalten zwischen 3—20%, je nach dem Körperteil, im Durchschnitt ca. 10% Fett Dieses ist dabei von Membranen eingeschlossen unter Bildung der Fettzellen. In diesen ist das Fett im lebenden Organismus in flüssigem Zustand enthalten und erstarrt erst nach dem Tode des Tieres. Dabei haben die Tiere mit hoher Körperwärme allgemein weit höher schmelzende Fettsubstanzen als die Kaltblüter. Talg — Tran.

Von wesentlichem Einfluß auf die Menge des Fettgewebes und die Zusammensetzung des Fettes sind bei den einzelnen Tiergattungen die Fütterungsweise, wie auch die äußeren Lebensbedingungen. Schlecht genährte Tiere haben an Menge weniger und an Wassergehalt höheres Fettgewebe als gutgefutterte Tiere, insbesondere der Haustiere, deren Fett hinwiederum im allgemeinen weicher ist als das der wild lebenden Tiere gleicher Rasse. Auch das Fett der verschiedenen Körperteile weist verschiedene Zusammensetzung auf So hat z. B. der aus den Nieren gewonnene Hammeltalg einen Schmelzpunkt von 55° C., der von der Fetthaut einen solchen von nur 50° C Ein technisch besonders wichtiges Fettgewinnungsmaterial bilden die Knochen, worauf sich in Folge der daneben in denselben enthaltenen wertvollen Stoffe — Leim — Phosphat — eine bedeutende Industrie aufbaut. Besonders zu erwähnen bleiben die stark fetthaltigen Teile des Tierkörpers bei den Seesäugetieren, welche zwischen der äußeren Haut und dem Muskelfleisch liegen, sowie das Fett der Eingeweide mancher Fische, das zur Trangewinnung dient.

Die animalischen Wachse finden sich teils in gleicher Weise im tierischen Körper abgelagert — Walrat — oder sie sind Sekrete von Tieren — Bienenwachs, Wollfett.

b) Im Pflanzenreich.

Im Pflanzenreich fehlt auch wohl keiner Pflanze ein G halt an Fettsubstanz. Für die Ölgewinnung selbst kommen jedoch f ausschließlich die Samen und Früchte in Betracht. Bei den groß Mengen, welche die Natur alljährlich an diesen liefert, bilden die pflanzlichen Ausgangsstoffe für die Fett- und Ölgewinnung ein w wichtigeres und quantitativ größeres Material, als die tierischen Ro fette. Es sind dabei die Tropen das Land der Erzeugung der meist und auch fettreichsten Ölfrüchte, während das gemäßigte Klima b reits wesentlich ärmer an Ölsaaten ist. So liefert uns das Tropenklin die Kokoskerne, die Palmenkerne, den Rizinussamen, die Kottonsa usw. Im Samen befindet sich das Öl in das Protoplasma eingelage in Form kleinster Kügelchen neben Proteinkörnern. Die an Stärk mehl reicheren Samen enthalten dabei naturgemäß um so wenig Fett, je höher der Gehalt an ersterem ist.

Nachfolgende Zahlen geben den **Fettgehalt einiger technisc wichtiger Ölsaaten und Früchte:**

Fruchtschalen der Kokospalme	40—45%
Fruchtfleisch der Ölpalme	65—72%
Samenkerne der Ölpalme	45—50%
Samen des Hanfs	30—35%
Samen und Fruchtfleisch der Oliven	40—60%
Samen der Erdnuß	45—50%
Samen des Mohns	41—50%
Leinsamen	35—42%
Samen der Rizinusstaude	46—53%
Samen von Kakao	44—47%
Samen vom Butterbaum (Sheabutter)	45—48%
Samen von Sesam	50—55%
Samen der Baumwolle (Kottonöl)	24—26%

Die Pflanzenwachse bilden meist äußere Ablagerungen auf de Stengeln, Blättern nud Früchten der Pflanzen; weniger finden sie sic im Samen selbst. — Carnaubawachs.

Die Frage der Entstehung des Fettes im Tier- und Pflanzenreich[1]) ist bisher noch nicht geklärt. Man weiß jedoch, daß das als Fett dem Tierkörper[2]) Zugeführte direkt wiede zur Ablagerung gelangen kann. Dieses ist aber nicht die einzig Quelle der Fetterzeugung, vielmehr muß angenommen werden, daß auch die anderen Nährstoffe — das Protein und die Kohlehydrate — sich an der Fettbildung beteiligen. Die Tatsache ferner, daß der Öl-

[1]) Weiteres siehe C. Mast: Über die Bildung der Fette, Seifensieder-Zeitung 1909 Nr. 41.
[2]) Chem.-Ztg. 1902, Referate.

gehalt zur Reifezeit der Pflanzenfrüchte unter gleichzeitiger Abnahme der Stärke wächst, läßt darauf schließen, daß es hier namentlich die Kohlehydrate sind, aus welcher die Pflanzen Fett zu bilden vermögen Eine gleiche Erklärung sucht man fur die Bildung des Pflanzenwachses, während man bei den tierischen Wachsen mehr das Protein als Fettbildner ansieht.

Der physiologische Zweck des Fettes im Tier- und Pflanzenkorper bzw. Samen der Pflanzen ist wohl der gleiche Es bildet aufgespeicherte Nahrung, die z B. dem keimenden Samen der Pflanzen die erste Entwickelung ermöglicht unter Rückverwandlung in Kohlehydrate.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Fette, Öle und Wachse.

Das Aussehen, die Farbe, der Geruch und Geschmack der Fette und Öle ist sehr verschieden, es ist dies bedingt einmal durch die stark wechselnde Zusammensetzung der Fette und Öle hinsichtlich der vorhandenen Fettsäuren und sodann durch die Beimengungen der verschiedenartigsten Nichtfettstoffe, welche in den Fetten und Ölen gelöst enthalten sind. Die natürliche Farbe wird dabei durch Pflanzenfarbstoffe hervorgerufen und schwankt von weiß — Talg — und gelb — Leinol — bis rot (Palmol) und braun (Kottonöl). Manche Fette haben auch einen ganz charakteristischen Geruch, wie z. B. das Palmöl — veilchenartig — Tran — Kokosöl — Rüböl. Die Raffination hat die spezifische Farbe moglichst zu beseitigen und helle Fette und Öle zu erzeugen, sowie den Geruch zu entfernen, da allgemein die Farbe, und wo es sich um die Erzeugung von Speiseölen handelt, naturgemäß auch der Geruch einen Faktor der Wertbemessung mit abgibt. Ferner haben alle Fette einen kleinen Gehalt an nicht verseifbaren, in Petroläther löslichen Substanzen, aller Wahrscheinlichkeit nach entweder Kohlenwasserstoffe oder höhere Fettalkohole. Bei vielen Fetten besteht das „Unverseifbare“ aus Cholesterin, Phytosterin oder Isocholesterin. Nachfolgend einige Zahlen normaler Gehalte an „Unverseifbarem“ in einigen Fetten und Ölen:

Olivenöl . . .	0,75%	Rüböl	1,0 %
Kottonöl . . .	1,64%	Schweinefett .	0,23%
Lebertran . . .	1,32%	Japanwachs .	1,14%.

Auch Lezithin findet sich in manchen Ölen in nicht unbeträchtlichen Mengen.

Das spezifische Gewicht der Fette liegt zwischen 0,91 bis 0,94, es ist also niedriger wie das des Wassers, während die Viskosität eine höhere ist. Die folgende Übersicht gibt hierfür einige Werte:

Viskosität von:	bei 17,5° C.	Viskosität von:	bei 17,5° C.
Wasser	= 1,0	Mandelol	= 16,6
Rizinusöl	= 203,3	Senfol	= 15,6
Olivenöl	= 21,6	Sonnenblumenöl	= 12,6
Kolzaöl	= 18,0	Leinöl	= 9,7
Bucheckernol	= 17,5	Hanfol	= 9,6

Die Bestimmung der Viskosität der Öle ist wichtig bei der Beurteilung derselben als Schmieröle.

Die Konsistenz der Fette ist im allgemeinen eine um so hohere, je hoher der Schmelzpunkt liegt, welcher fur die Fette und Öle zwischen —27° C. (Erstarrungspunkt des Nußols) bis ca. 55° C. (Hammeltalg) ist. Wachse schmelzen teilweise höher, z. B. Karnaubawachs bei 87° C Einmal geschmolzene Fette zeigen die Eigentümlichkeit, daß sie erst nach 2 bis 3 Tagen wieder den normalen Schmelzpunkt erlangen.

Alle Fette und Öle sind schlechte Leiter der Warme und Elektrizität.

Die spezifische Warme ist eine bei 0,4 liegende, mithin eine geringe Man berechnet dieselbe nach Grafe in der Weise, daß man die prozentuale Zusammensetzung des Öles an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff durch die entsprechenden Atomgewichte dividiert und diese Quotienten mit den Atomwärmen multipliziert, wobei man fur C = 1,8, H = 2,3, O = 4,0 setzt. So berechnet sich z. B. die spezifische Warme des Mohnols mit 0,406.

Man kann des weiteren die Fette als vollkommen unlöslich in Wasser ansehen — abgesehen von den Fetten, welche Fettsauren niedrigeren Molekulargewichtes enthalten, wie Butter, Kokosöl, Kernöl Andererseits losen die Fette etwas Wasser auf, welches sich leicht durch Erwärmen vertreiben läßt. Mit Ausnahme des Rizinusöls, Kroton- und Olivenkernöls sind die meisten Fette und Öle in kaltem Alkohol sehr schwer löslich. So losen z. B. 100 Teile Alkohol vom spez. Gewicht 0,83 bei 15° C. 0,534 Teile Rüböl, 0,642 Teile Leinöl. Kochender Alkohol löst einen großeren Teil der Fette, besonders der flüssigen, auch steigt die Löslichkeit beträchtlich mit dem Gehalt an freien Fettsäuren. Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Petroleum und Petroläther lösen die Fette leicht auf, nur Rizinusöl ist in den beiden letzteren Lösungsmitteln sehr schwer löslich. In Äther ist nur das reine Tristearin schwer löslich — 1 Teil in 200 Teilen Äther; die Gegenwart anderer Triglyceride vermehrt aber die Löslichkeit in Äther beträchtlich. Die Lösungen der Neutralfette reagieren auf alle Indikatoren neutral. Lösungen von Fett in Äther, Petroläther usw. sind zudem imstande, nicht unbedeutende Mengen Seife aufzunehmen. Auch die Fette selbst sind gleichfalls Lösungsmittel für einige Substanzen, wie z. B. Brom, Jod, Phosphor und Schwefel. Leitet man Chlor in flüssige oder geschmolzene Fette oder vermischt

dieselben mit Brom, so geben die Triglyceride aller Fettsauren unter Entwicklung von Chlor- bez. Bromwasserstoff Substitutionsprodukte, die Triglyceride von Säuren der Ölsäure und Leinölsaure auch Additionsprodukte (Jodzahl). Derartige Produkte finden auch pharmazeutische Verwendung. Schwefel wird von Fetten beim Erhitzen um so mehr gelöst, je mehr Triglyceride ungesättigter Fettsäuren die betreffenden Fette enthalten. Es findet dabei Addition statt und die entstandenen Produkte bilden zähflüssige oder kautschukähnliche Körper — Faktis —. Auch Riechstoffe werden von Fetten stark absorbiert, worauf die Gewinnung der natürlichen Blumendüfte beruht — Enfleurage —.

Von der Eigenschaft hoher Kapillarität der Öle wird in der Spinnerei und Weberei sowie der Lederindustrie ausgiebigst Gebrauch gemacht, desgleichen namentlich früher in der Beleuchtungstechnik.

Gegen Erhitzung verhalten sich die Fette verschieden. Manche vertragen eine Erwärmung auf ca. 250° C., ohne sich zu verändern, bei anderen tritt Polymerisation ein, z. B. bei Leinöl, chinesischem Holzöl, Rizinusöl, worauf zum Teil die Fabrikation der Lacke und Firnisse beruht. Bei stärkerem Erhitzen zerfallen die Fette in Kohlenwasserstoffe, Kohlensäure und Kohlenoxyd neben Akrolein, welches von der Glyzerinzersetzung herrührt. Im Vakuum destillieren die Fette nur unter teilweiser Zersetzung. Technisch wichtig ist auch das Verhalten einiger Öle gegen den Sauerstoff. In dünnen Schichten dem Luftsauerstoff ausgesetzt absorbieren sie denselben und verwandeln sich dabei in elastische transparente Häutchen. Hierher gehören besonders die an Fettsäuren der Linol- und Linolengruppe reichen trocknenden und halbtrocknenden Öle. Fabrikation von Firnis, Ölfarben, Linoleum, Degras aus Tran für die Gerberei. Bläst man Luft durch solche Öle, welche auf eine gewisse Anfangstemperatur erwärmt sind, so tritt Oxydation ein, bei welcher genügend Wärme zur Unterhaltung des Prozesses entwickelt wird. Es entstehen so die „geblasenen" oder „oxydierten" Öle, welche als Schmieröle dienen. Auch die Selbstentzündung fetthaltiger Putzlappen ist auf einen lebhaften Oxydationsprozeß der in denselben enthaltenen Öle zurückzuführen.

Eine andere Veränderung der Fette durch die Atmosphäre ist die Erscheinung des Ranzigwerdens derselben. Hierbei zerfällt das Fett zunächst in Fettsäure und Glyzerin, worauf eine weitere Oxydation dieser Spaltungsprodukte stattfindet, wodurch der unangenehme Geruch und Geschmack ranziger Öle entsteht. Über die Ursache des Ranzigwerdens gehen die Ansichten noch stark auseinander; auf jeden Fall treten die Einwirkungen von Luft, Wasser und Licht zusammen; ob dabei auch Fermente mitwirken, ist noch nicht bekannt.

Vermischt man Fette und Öle mit konzentrierter Schwefelsäure, so erwärmen sie sich, wobei sich meist

schweflige Säure entwickelt. Nimmt man die Mischung sehr langsam und unter Abkühlen vor, so entstehen Schwefelsäureester der Triglyceride

Konzentrierte Salpetersäure greift die Fette unter Entwicklung von roten Dämpfen heftig an, heiße verdünnte Salpetersäure oxydiert sie allmählich. Salpetrige Säure wirkt auf die Öle verschieden ein. Die nicht trocknenden werden fest oder butterartig, je nach der Menge des in ihnen enthaltenen Trioleïns, welches sich in Trielaïdin verwandelt. Die trocknenden Öle bleiben flüssig, doch übt die salpetrige Säure eine tiefgreifende Einwirkung auf sie aus. Das spezifische Gewicht, die Viskosität und die Verseifungszahl werden erhöht, die Jodzahl und Hehnersche Zahl erniedrigt. Alle Öle enthalten nach der Behandlung mit salpetriger Säure 1 bis 2% Stickstoff.

Über die Spaltung der Fette und Öle durch Alkalien, Säuren und Fermente siehe Abschnitt Stearinfabrikation (S. 63), Seifenfabrikation (S 91) und insbesondere Glyzerin (S. 115).

II. Allgemeine Gewinnungsmethoden der Fette, Öle und Wachse.

a) Der animalischen Fette.

Die Gewinnung der animalischen Fette erfolgt auch heute noch teils in Kleinbetrieben, teils in modern eingerichteten Fabrikbetrieben, die sich zweckmäßigerweise immer mehr den großen städtischen Schlachtereien anschließen. Die Gewinnungsmethoden sind daher in ihrer Ausführungsform recht verschieden, basieren jedoch alle auf dem Prinzip des Ausschmelzens oder der Extraktion. Auch je nach der hergestellten Ware — Speisefett oder technisches Fett — ist die Arbeit eine unterschiedliche Auf die dabei zur Verarbeitung gelangenden Rohstoffe wurde bereits S. 3 hingewiesen. Infolge des leichten Verderbens dieser Rohstoffe ist zunächst eine zweckmäßige Aufbewahrung des Rohmaterials nötig, wofern es nicht möglich ist, das Rohfett alsbald zu verarbeiten. Die Konservierung besteht entweder in einer Trocknung und Aufbewahrung in Kühlräumen oder einer Aufbewahrung unter Wasser. Soweit es sich um die Erzeugung von Speisefetten handelt, ist eine solche Konservierung durchaus erforderlich; die Rohmaterialien für die Gewinnung technischer Fette werden auch heute noch bis zur Verarbeitung meist sich selbst überlassen.

Die wichtigsten animalischen festen Fette sind der Talg, das Schweinefett und das Knochenfett. Für die nachfolgend weiter beschriebenen Gewinnungsmethoden kommen vornehmlich nur die Rohfette der beiden ersteren in Betracht, der

„Rohkern“ oder Rohausschnitt, das Nierenfett und Eingeweidefett.

Vor der Verarbeitung erfolgt zunächst eine Reinigung des Rohmaterials, welche teils mechanisch, teils mittelst Waschung in geeigneten Waschtrommeln erfolgt.

Die weitere Zerkleinerung besorgen Zerreißmaschinen, Fettzerkleinerungs- und Knetmaschinen.

Die Fettgewinnung beruht nun darauf, das in den Zellmembranen eingeschlossene Fett durch Temperaturerhöhung zum Schmelzen zu bringen, wodurch die Zelle gesprengt wird und das Fett ausfließen kann. Die Erwärmung kann dabei erfolgen entweder indirekt — Trockenschmelze — mit direktem Feuer, im Wasserbad, mittels indirekten Dampfes und heißer Luft oder — bei der Naßschmelze — auf Wasser, auch angesauert oder alkalisch — und mittels direkten Dampfes. Die verschiedenen Methoden haben alle ihre Vorzüge und Nachteile, dabei ist die Zahl der zum Ausschmelzen empfohlenen und verwendeten Apparate eine sehr große.

Besondere Beachtung ist bei der Fettschmelze auf eine gründliche Beseitigung des unangenehmen Geruches zu legen, welcher bei sämtlichen Schmelzmethoden auftritt Es wird dies meist durch Ableiten der Gase unter die Feuerung zu erreichen gesucht.

Der in nebenstehender Abb 1 abgebildete Apparat von Wilson hat als Vorbild für die mehr oder weniger komplizierten Schmelzapparate — Digestoren —, die jetzt im Gebrauch sind, gedient[1])

Die bei der Trockenschmelze erhaltenen Rückstände enthalten noch viel Fett, welches man durch eine Pressung noch möglichst zu gewinnen sucht. Die erhaltenen Preßkuchen dienen als Futter für Schweine, Hunde usw., mitunter werden sie aber noch weiter der Benzinextraktion unterworfen. Es hinterbleibt dann nur das reine Zellgewebe, welches als Stickstoffdünger in den Handel gebracht wird. Die bei der Wasser- und Dampfschmelze erhaltenen Grieben werden in der Regel noch einer Säureschmelze unterzogen. Die Rückstände sind aber dann wertlos. Die Schmelzrückstände von Schweinerohfett dienen teilweise selbst als Nahrung für die Menschen.

Bei der Fettgewinnung aus Knochen unterscheidet man zwei Methoden, welche zur Gewinnung des sog. Naturknochenfettes und des Extraktionsfettes führen.

Ersteres wird dadurch gewonnen, daß man die Knochen mit direktem Dampf behandelt und dadurch das Fett zum Ausschmelzen bringt. Als Apparat dient der Knochendämpfer. Derselbe besteht aus einem eisernen zylindrischen Druckgefäß mit oberem Einfüllmannloch und unterer Entleerungsöffnung. Der Dampf tritt von oben in den Apparat; unter einem unteren Siebboden liegt das Ablaßventil für das Fett

---

1) Lewkowitsch, Technologie der Fette. 2. Bd 16 (1905.)

Weit mehr wie diese Gewinnungsmethode ist diejenige der Extraktion im Gebrauch, weil hierbei die extrahierten Knochen für die weitere Verarbeitung auf Leim und Knochenmehl besser erhalten bleiben.

Die wichtigsten animalischen Öle sind das Fischfett, Leberöl und der Tran. Ihre Gewinnung ist eine primitive. Die zerkleinerten Fische, Heringe, Sprotten, Sardinen usw. werden in großen eisernen Kesseln mit Wasser gekocht und das oben schwimmende Öl abgeschöpft. Um dabei die Ausbeute zu erhöhen, wird bei

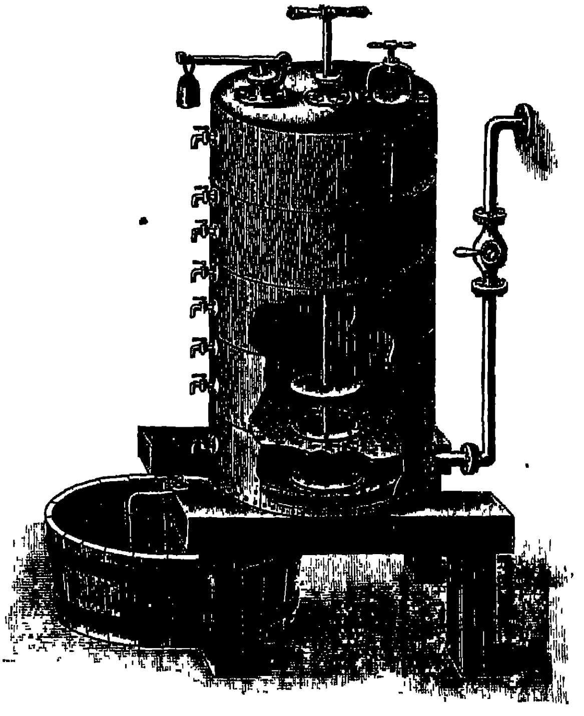


Abb. 1
Apparat zum Talg schmelzen

geeigneteren Anlagen das Material unter Wasser durch eine Schnecke zerkleinert und auf das zerkleinerte Material ein Druck dadurch ausgeübt, daß es durch gelochte konische Behälter gedrückt wird. Die durch Auspressen, Trocknen und Zerkleinern so gewonnenen Fischmehle sind noch zu tranhaltig, als daß sie sich als Futtermittel gut eingeführt hätten. Dieselben nehmen leicht wieder den tranigen Geruch an, zudem hat man gefunden, daß die Milch und das Fleisch der damit gefütterten Tiere einen unangenehmen Geschmack bekommen.

Da diesen Übelstand die fast vollständig entfetteten Fischmehle nicht zeigen, werden dieselben vielfach noch weiter mittels Benzin extrahiert und ist aus gleichem Grunde die direkte Trangewinnung durch Extraktion in starker Zunahme begriffen. Die Fische werden dabei vor der Extraktion zunächst zerkleinert und dann getrocknet Es gelingt darauf eine Entfettung bis 1—2%. Der hohe Nährwert der Fischmehle geht aus folgenden Zahlen hervor:

	Wasser	Rohprotein	Rohfett	Asche
Schellfischmehl.	14,3	68,5	1,7	16,6.

Die Asche enthält ca. 20% phosphorsauren Kalk

Außer diesen Rohstoffen werden der Technik noch weiter eine Reihe von fetthaltigen meist Abfallprodukten zugeführt, bei welchen gleichfalls eine Gewinnung des animalischen Fettes lohnt. Nicht nur der Rohstoff der Knochenleimfabrikation, sondern auch der der Lederleimfabrikation ist mehr oder weniger fettreich. Das Rohmaterial ist hier das Leimleder, d i Hautabfälle der Gerbereien in ungegerbtem Zustand Diese werden entweder in grünem, d. h. nicht gekälktem Zustand auf Leim verkocht oder nach einer längeren Kalkung

Bei der ersteren Verarbeitung schwimmt das Fett auf der heißen Leimbrühe und wird abgeschöpft, wodurch das als „Abschöpffett" bezeichnete Leimfett gewonnen wird.

Bei der Verarbeitung gekalkten Materials hinterbleibt ein Rückstand, die sog Kesselrückstände, welche das Fett zum größten Teil als Kalkseife enthalten Die rationellste Verarbeitung derselben ist die, das Material mit 10%iger heißer Schwefelsäure aufzuschließen und die breiartige Masse zu zentrifugieren. Hierbei wird ein großer Teil des Fettes mit abgeschleudert, während ein noch ca. 10% Fett enthaltender Kuchen zurückbleibt, welcher weiter durch Extraktion entfettet wird. Das so gewonnene Fett nennt man „Aufschließfett". Der Rückstand ist ein Stickstoffdünger mit 3% Stickstoff und etwas Phosphorsäure [1]).

Die unschädliche Beseitigung der tierischen Kadaver insbesondere der Seuchenkadaver, wie auch der Schlachthausabfälle, welche von für den menschlichen Genuß gesundheitsschädlichen Teilen der Schlachttiere stammen, die vom hygienischen Standpunkt aus als eine wichtige Frage zu betrachten ist, hat dazu geführt, diese Vernichtung in besonderen Fabriken auszuführen Der für die Verarbeitung wesentlichste Apparat ist der eigentliche Extraktor und Trockenapparat, welcher mit doppeltem Mantel versehen ist Derselbe ist mit einem leicht abnehmbaren großen Deckel versehen, welcher derart mit einer siebförmigen Einsatztrommel zusammenhängt [2]), daß beide Stücke gemeinsam auf Schienen laufend, herausgezogen werden

1) Siehe auch pg 13

2) D. R. P. Nr 154382 der Act.-Masch-Anstalt, Darmstadt

konnen In diese Trommel wird der unzerteilte Seuchenkadaver hineingebracht. Die Kadaver werden darauf durch direkt einströmenden Dampf zerkocht und zum Zerfallen gebracht. Die Erwarmung des Extraktormantels bewirkt dabei, daß nicht mehr Kondensation eintritt, als die Kadaver selbst fur ihre Erwarmung auf die Dampftemperatur in Anspruch nehmen Das Fett und die entstandene Leimbruhe werden abgezogen, am Schluß der Kochperiode setzt man die Heizung des Extraktormantels fort, um das gekochte Material zu trocknen. Das Trockenprodukt bildet ein Fleischfuttermehl mit ca. 12% Fett, 9% Phosphorsaure und 50% Protëin. An Fett werden durchschnittlich 11% gewonnen, an Fleischmehl 17%. Die Leimbrühe wird eingedickt und mit Torfmehl gemischt Nach dem Trocknen resultiert ein ca 9%iger Stickstoffdünger.

Mit dem Namen Lederfette bezeichnet man dunkle unreine Fette, welche aus den Lederabfällen der Gerbereien und Schuhfabriken meist durch Extraktion gewonnen werden. Gleichzeitig mit verarbeitet werden dabei die fetthaltigen Wollabfalle der Tuchfabriken. Der Fettgehalt dieser Abfalle ist ein sehr schwankender, manche enthalten bis zu 40% Fett, andere nur wenige Prozente. Die Zusammensetzung dieser Fette ist naturgemaß fast identisch mit den Fetten, welche zum Einfetten der Leder und der Wolle angewandt worden sind. Jedoch kommen hierfur die verschiedensten Fette und Öle in Betracht, Talg, Tran, Wollfett, Vaselin usw. fur die Leder, für die Wolle Olivenole und andere Pflanzenöle und Mineralöle. Die Lederfette zeigen daher stark schwankende Zusammensetzung namentlich bezüglich der Gehalte an Unverseifbarem, die von nur wenigen Prozenten bis zu 20 und 30% ansteigen.

Das Walkfett wird aus den seifenhaltigen Waschwässern der Spinnereien, Tuchwalken, Seidenwäscherei usw. gewonnen. Man erhalt dabei nicht nur die aus den verwendeten Seifen abgeschiedenen Fettsäuren, sondern auch die Öle wieder, welche in Form von Wollöl, Spickol usw. zum Geschmeidigmachen der Wollfaser gedient haben. Wie bei dem Lederfett, schwankt daher auch hier die Qualität des Walkfettes, da auch Mineralöle in den oben genannten Woll- und Spickölen vorkommen Ihre Gewinnung geschieht in der Weise, daß die aus den Seifenwässern mittels Mineralsäuren abgeschiedenen Rohfette in Tucher gepackt werden und darauf in warmem Zustand zur Abpressung gelangen

Wollfett ist das aus der rohen Wolle gewonnene Fett, wovon die Schafwolle 6—9% enthalt

In reinem Zustand wird dasselbe durch Extraktion mittels Fettlösungsmitteln gewonnen; da hierbei jedoch die Faser leicht angegriffen und hart und bruchig wird, hat sich dieses Verfahren technisch nicht eingeführt Die Entfettung geschieht vielmehr durchweg mittels Waschung mit besonders hergestellten Textilseifen in sog. Wollwaschmaschinen. Das Fett dieser Seifen gelangt späterhin mit in das sch

Wollfett Aus diesen Seifenwassern wird nach einem Verfahren durch Kalkmilch und Eisenvitriol oder ähnliche Stoffe die Seife in Form von Kalkseifen mit den sonstigen Verunreinigungen niedergeschlagen.

Nach einem zweiten Verfahren gelangt die Fettmasse durch Ansäuerung der Seifenwasser mit Mineralsauren direkt zur Abscheidung.

Der nach dem ersteren Verfahren erhaltene Schlamm, Suinter genannt, wurde fruher nach der Trocknung zur Fettgaserzeugung verwendet. Aus dem Suinter wird darauf zunachst durch Saurebehandlung ein sehr unreines, stark wasserhaltiges Fett abgeschieden.

Das nach dem einen oder dem anderen Verfahren gewonnene Rohfett, welches bei einem Wassergehalt von 40—50% an Fett 25—30% und an Wollfasern gleichfalls 25—30% enthalt, wird zunächst vorgetrocknet und dann in Tüchern zuerst kalt und dann warm abgepreßt. Der Preßruckstand wird darauf weiter durch Benzinextraktion entfettet, oder zur Leuchtgasfabrikation verwendet. Nach Merz, Brunn, soll man aber auch den trockenen Suinter direkt durch Benzinextraktion entfetten können, wobei nicht nur das vorhandene Fett, sondern auch die gefällte Kalkseife [1]) mit in Losung gehen soll.

F e t t g e w i n n u n g a u s d e n s t a d t i s c h e n A b w ä s s e r n u s w :

Aus den K a n a l w a s s e r n v o n S t ä d t e n , S c h l a c h t h o f - a b w ä s s e r n und dergl. scheiden sich sowohl in dem Kanalsystem, als auch in besonders angelegten Klärbecken große Massen Schlammes aus, welche wegen ihres hohen Wasser- und geringen Stickstoffgehaltes unverwertbar sind, sich im Laufe der Jahre anhaufen und zu einer Plage für die Gemeinwesen werden. Die Trockensubstanz dieses Schlammes zeigt durchschnittlich folgende Zusammensetzung Asche = 35—40%, Fett — teils frei, teils als Seife — = 15—20%, Stickstoff = 3—5%. Bei der Wichtigkeit der rationellen Aufarbeitung dieser Schlammassen sind teils von kommunaler, teils privater Seite Versuche gemacht worden, dieses Problem zu losen. Es ist dabei der Nachweis erbracht worden, daß es moglich ist, sowohl das Fett, wie auch einen Stickstoffdünger zu gewinnen, jedoch sind beide Produkte zu minderwertig, als daß sich auch nur eine annähernde Rentabilität hätte erzielen lassen. Der größte diesbezügliche Versuch ist wohl in Deutschland von der Maschinenbau-Aktien-Gesellschaft vorm. Beck und Henkel in Kassel, gemacht worden, welche ihr Verfahren [2]) bis zu einem vollständigen Fabrikbetrieb ausbaute [3]). Die Verarbeitung der Schlammassen in dieser Anlage löste sich in folgende einzelne Prozesse auf:

1) Das gleiche Verfahren empfiehlt Merz auch für die Fettgewinnung aus den trockenen unaufgeschlossenen Leimkesselrückständen.

2) Mitteilungen der Königl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung 1902.

3) D. R. P. Nr. [illegible].

1. Befreiung des Schlammes von Lumpen, Holzteilen usw.
2. Mischen des Schlammes mit einer hinreichenden Menge Schwefelsäure
3 Erhitzen der Schlamm-Schwefelsäuremischung in Montejus auf ca 100° C.
4 Abpressen der erhitzten Massen in Filterpressen
5 Zerkleinern und Trocknen der gewonnenen Preßkuchen.
6. Entfetten der getrockneten Preßkuchen durch Benzol.
7. Befreiung der ausgezogenen Fettmasse, sowie der entfetteten Ruckstande von Benzol.
8. Nachtrocknen der Rückstände.
9 Destillation des erhaltenen Fettes

Auch aus den Fäkalstoffen sucht man das Fett wiederzugewinnen [1]).

b) Die Gewinnung der vegetabilen Fette und Öle

geschieht in weit großerem Umfang, als diejenige der animalischen Fette, da an Rohstoffen für die vegetabilen Fette und Öle die Natur alljahrlich fast unerschöpfliche Mengen liefert

1. Die Verarbeitung der Ölsaat.

Als technisches Ausgangsmaterial dient fast ausschließlich der ölhaltige Samen vieler Pflanzen, sowie das Fruchtfleisch der Oliven- und Palmfrüchte. Während das tierische Rohfett leicht dem Verderben ausgesetzt ist, halten sich die meisten Ölsaaten bei geeigneter Lagerung längere Zeit ohne zu verderben. Infolgedessen bilden die Ölsaaten einen großen überseeischen Handelsartikel und dadurch wurde es möglich, daß sich bei uns eine Großindustrie entwickeln konnte, welche ihr Fettrohmaterial meist aus den Tropen erhält.

Bei der Gewinnung der vegetabilen Öle geht, gleich wie bei der Verarbeitung tierischer Rohfette (S. 8), der eigentlichen Fettgewinnung eine Reinigung und Zerkleinerung der Ölsaat voraus Von den Saatmagazinen oder Silospeichern wird die Saat mittels automatischer Beförderungsmittel, Transportschnecken, Bänder oder Becherwerke, zu den Siebapparaten gebracht. Als solche kommen sowohl rotierende, wie auch Stoßsiebe in Betracht. Durch geeignete Wahl der Drahtgewebe werden dadurch sowohl der Staub, wie auch grobere Verunreinigungen tunlichst entfernt Handelt es sich um die Verarbeitung von Schalenfrüchten, so wird darauf noch ein Aufbrechen der Saat nötig, um die harten Hülsen zu zertrummern. Hierzu dienen sog. Enthülsungsmaschinen. Zur Entfernung der obersten Samenhaut, welche vielfach Bitterstoffe und Farbstoffe enthält, dienen sog. Schälmaschinen.

1) O. Pick, Techn. Fettextraktion aus Fäkalien, Seifensieder-Zeitung, Augsburg 1903, 997 u. f

Die für diese vorbereitenden Operationen erforderlichen Maschinerien wechseln naturgemäß mit der Natur jeder einzelnen Saat. Es sind daher die vorbereitenden Maßnahmen, die zur Bloßlegung der fetthaltigen Zellen notig sind, naturgemaß bei den Palmkernen andere, als z B. bei der Leinsaat.

Bevor nun zur eigentlichen Ölgewinnung geschritten wird, welche durchweg durch das Preßverfahren erfolgt, ist noch häufig ein Anwärmen der zerkleinerten Saat erforderlich. Bezweckt wird hiermit, das Öl dünnflussiger und dadurch leichter ausfließbar zu machen, ferner das Eiweiß zum Gerinnen zu bringen und gleichzeitig die Schleimstoffe mit auszufallen Anderseits werden durch das Anwärmen mehr Farb- und Bitterstoffe mit in Lösung gebracht Von einem richtigen Wärmeprozeß hängt sowohl die Ausbeute, wie auch die Qualitat des Öles und der Ölkuchen ab. Die Dampfwarmer bestehen aus flachen, mit Dampfmantel versehenen zylindrischen Kesseln mit Füll- und Entleerungsvorrichtung, welche mit einem Rührwerk versehen sind Während des Rührens wird gleichzeitig direkter Dampf durch einen Dampfzerteiler in die Saat hineingeblasen. Das Zerkleinern der Saat vor dem Pressen zu einem mehr oder weniger groben Pulver geschieht auf Kollergängen, Walzenstühlen, Schleuder- und Kreuzschlag-Mühlen. Für die Gewinnung der Speiseole unterbleibt das Anwärmen, die Masse wird vielmehr direkt in Tucher gepackt und in den hydraulischen Pressen in der Kalte unter einem Druck von 300 bis 400 Atmosphären ausgepreßt Unter diesen Bedingungen wird das sog. Salatol oder kalt geschlagene Öl gewonnen, welches an Reinheit das beste Öl ist. Die Ausbeute an Öl aus den nur unvollkommen entfetteten Preßlingen wird darauf dadurch erhoht, daß nunmehr die kalt gepreßte Saat angewärmt und nochmals gepreßt wird. Da infolge des Erwärmens mehr Extraktivstoffe vom Öl aufgenommen werden, wodurch auch der Geschmack leidet, sind solche Fette und Öle für Genußzwecke nicht mehr zu verwenden; sie dienen ausschließlich technischen Zwecken. Öl erster und zweiter Pressung Mitunter erfolgt noch eine dritte Pressung nach erneuter Zerkleinerung der Ölkuchen.

Als Pressen kommen stehende und liegende hydraulische Pressen verschiedenster Konstruktion in Anwendung; man verlangt von denselben [1]) nach Hefter

1. Große Tagesleistung bei geringer Bedienungsmannschaft.
2. Geringe Instandhaltung und Betriebskosten
3. Langsames Anwachsen und schließlich Konstantbleiben des Druckes bei langsamem Kleinerwerden des Preßraumes.
4. Größtmögliche Ölausbeute.
5. Sauberes Arbeiten.

1) Hefter, Technologie der Fette und Öle. 1. Bd 239 (1906.)

Allen diesen Anforderungen genugt keine der vielen Pressenkonstruktionen und es muß deshalb bei der Wahl des Systems der jeweilige spezielle Fall ins Auge gefaßt werden Dabei ist zu erwägen welcher der oben angedeuteten Faktoren als der wichtigste in Betracht kommt und welchen Punkten weniger Gewicht beizulegen ist. Es würde zu weit führen, auf die einzelnen Systeme hier naher einzu-

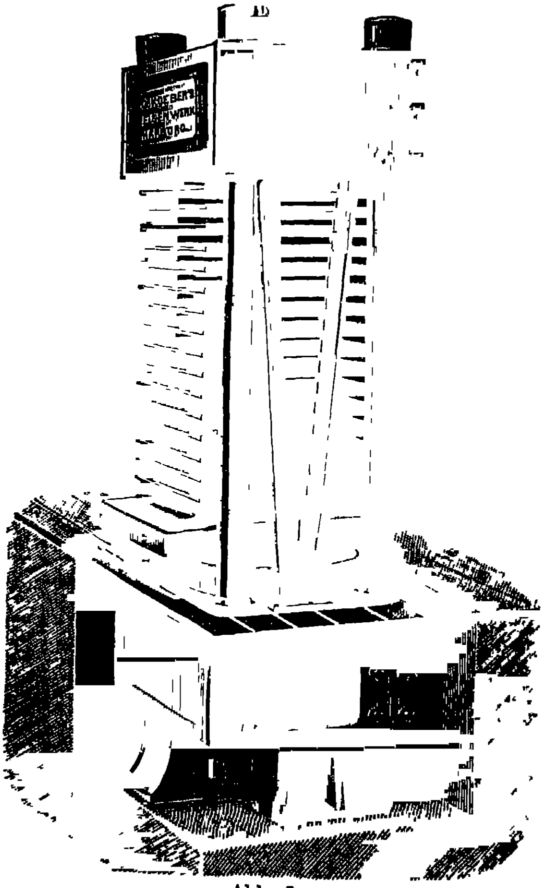


Abb 2
Etagenpresse

gehen, sondern es soll nachfolgend nur zweier im Prinzip verschiedener Pressenarten ausführlicher Erwähnung getan werden.

Es sind dieses die sog. Seiherpresse und die Etagenpresse. Erstere findet vornehmlich dann Verwendung, wenn es sich um die Verarbeitung von Samen handelt, die mehr als 40% Öl enthalten, sowie bei der Gewinnung des Öles aus den Ölfrüchten. Abb. 2 und 3

stellen zunächst eine Etagenpresse dar, mit welchem Namen man alle die Pressen bezeichnet, bei welchen die einzelnen Preßkuchen durch Preß-

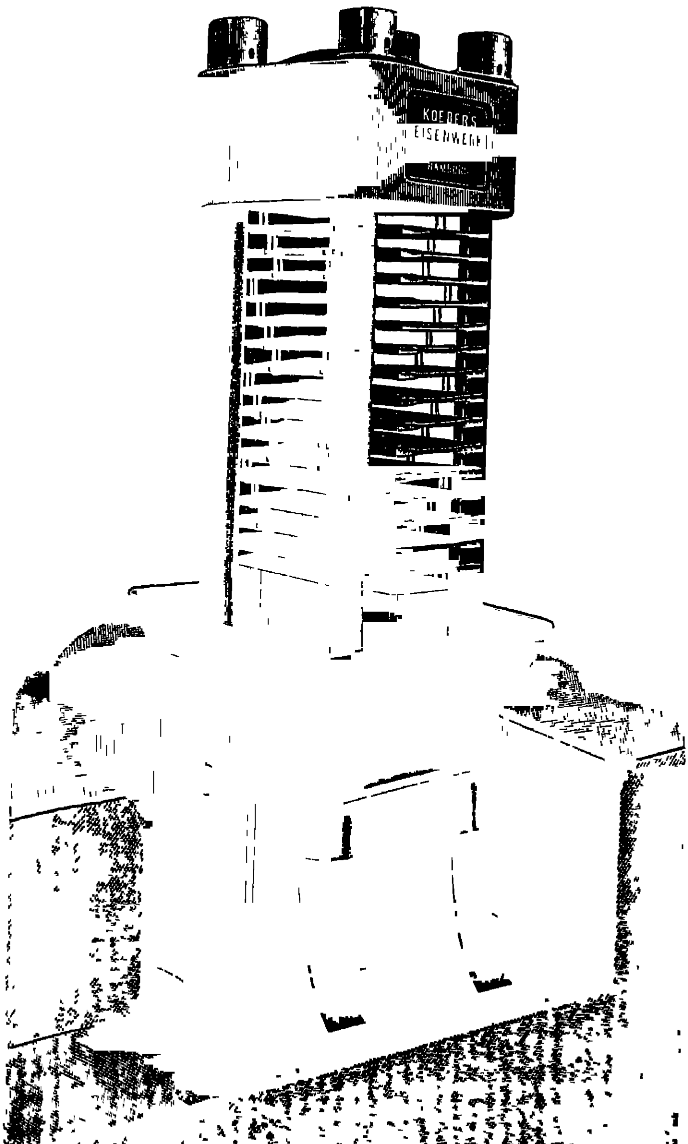


Abb. 3
Etagenpresse.

platten voneinander getrennt, offen in der Presse liegen. Besonders in Betracht kommen dabei fur die Ölgewinnung die **Pressen des „anglo-amerikanischen Systems"** [1]).

Die Konstruktion derselben ist aus der Zeichnung ersichtlich. Bei Tiefstand, d h beim Füllen der Pressen hängen die einzelnen Platten frei in Gliederketten oder sie ruhen auf Staffeln In Verwendung sind gewöhnlich Pressen mit 10 bis 16 Preßplatten, zwischen welche die Formkuchen durch Arbeiter eingelegt werden Die geeignete Beschaffenheit der Preßplatten ist für deren Haltbarkeit wie auch für die Ölausbeute und den gleichmäßigen Betrieb von größter Bedeutung Sie bestehen gewöhnlich aus Tiegelgußstahl oder Flußeisenblechen, welche mit einer Längswellung und in neuerer Zeit auch einer Querwellung versehen sind Hierdurch wird ein gutes Ablaufen des Öles ermöglicht und die Preßtücher sind vor Verschiebungen geschützt. Die Füllung der Preßtücher, welche meist aus gewebten Kamelhaaren hergestellt sind und die Form von Rechtecken haben, geschieht automatisch mittels der Formmaschinen Diese geben der zerkleinerten Ölsaat in den Tüchern den ersten Druck, um ihr Volumen zu verringern und so zum Einschieben in die Presse handlicher zu machen Ist die Presse gefüllt, so drückt der hydraulische Kolben der Presse die Kuchen zusammen und das ausgepreßte Öl fließt allmählich an den beiden offenen Seiten heraus in ein darunter

---

1) Beistehende Abbildungen stellen Etagenpressen mit Leiter und Gliederaufhängung dar, wie sie mit großem Vorteil angewandt werden, besonders zur Verarbeitung von Lein, Hanf, Sonnenblumen, Baumwollsaat, sowie für Kopra, Rübsen und Raps Erstere Gattung wird direkt mit einmaliger Pressung verarbeitet, letztere Gattung, wie Kopra und Raps, wird zweckmäßig auf besonders hierfür konstruierten Seiherpressen von sehr großer Leistungsfähigkeit vorgearbeitet, um nachher ähnlich wie ersterwähnte Früchte behandelt zu werden.

Der wesentliche Fortschritt dieses Systems der Maschinenfabrik G Koeber, Harburg, gegenüber dem älteren, wo die Kuchen eingeschlagen und durch Schmiedeeisenplatten getrennt in der Presse aufeinander gepackt wurden, beruht

1 auf der Kombination mit Wärmpfannen und Formmaschinen, wodurch die Leistungsfähigkeit auf das Doppelte bis Dreifache erhöht wird;
2 darauf, daß die eigentümliche Plattenform erlaubt, die Tücher auf den Längsseiten offen zu lassen, somit hier keine Risse entstehen können;
3 daß die Platten sich beim Niedergange des Kolbens automatisch auseinanderziehen und auf ihre bestimmte Entfernung einziehen, wodurch die Arbeit bei der Bedienung der Presse erheblich vermindert wird.

Die Preßplatten sind in der Längsrichtung gewellt, in der Querrichtung derartig eingezogen, daß das Öl austreten kann, während die Saat durch die beim Drucke entstehenden Seitenkomponenten zurückgehalten wird.

Bei Abb 2 sind diese Platten nach dem Compound-System ausgeführt und bestehen aus einem an den Kanten gehobelten Flußeisenblech extra zäher Qualität, während die beiderseitig hiermit verbundenen Wellplatten aus schmiedbarem Guß bestehen Die Längsseiten sind mit kräftigen Winkeln armiert zur Führung und Verhinderung des Trubübertritts Jede Platte enthält 8 Löcher mit Tropfrand zum Abfließen des ausgepreßten Öles Letzteres wird in der breiten Ölrinne des Preßtisches gefangen und fließt in die Sammelrinne und den Separationstank ab

Bei Abb. 3 bestehen diese Platten aus einem Stück und sind von Tiegelgußstahl hergestellt. Die mit dem Sattel zusammengegossene Ölfangschale bleibt feststehen, während der Kolben und der Preßtisch steigen.

Das herabfließende Öl läuft aus ersterer schon ziemlich geklärt ab, während der Trub zurückgehalten wird

befindliches Gefäß, von welchem es in die Sammelgefäße gelangt Nachdem die Presse wieder abgestellt ist, werden die Kuchen, welche durchschnittlich eine Breite von 30 cm und eine Länge von 60 cm haben, herausgenommen und die Rander in einer Beschneidemaschine abgetrennt Da diese Ränder noch stark ölhaltig sind, bilden sie einen Retourgang zur ungepreßten Saat Wie schon früher bemerkt, wird auch der beränderte Kuchen nach erneuter Zerkleinerung je nach den Verhältnissen noch ein- oder auch zweimal nachgepreßt

Der zweite gebräuchliche Typus sind die Seiherpressen, von denen Abb 4 eine Darstellung gibt Bei diesen befindet sich das Preßgut nicht in Tüchern, sondern in einem siebtopfartigen Behälter, der frei unter der Presse steht Der Seiher ist entweder aus vertikalen Eisenstäben konstruiert, die mittels einer Anzahl von Stahlringen zusammengehalten werden, oder er besteht aus einem perforierten Zylinder mit aufgezogenen Ringen. Die Füllung des Seihers besteht abwechselnd aus folgenden Lagen eiserne Preßplatte, Preßtuch, Saatgut, Preßtuch, eiserne Platte, Preßtuch, Saatgut, Preßtuch usw

Für Ölarten, welche bei gewöhnlicher Temperatur feste Fette enthalten, werden auch heizbare Seiher verwendet Der Hauptvorteil dieser Art Ölpressen liegt in der leichteren Beschickung und dem Ersatz der starkem Verschleiß ausgesetzten Filtertücher durch einfache Filterzwischenlagen Die Arbeitsweise ist im übrigen die gleiche wie bei den Etagenpressen Mechanische Vorrichtungen besorgen sowohl den Transport der Seiher wie auch deren Füllung und Entleerung Eine Beränderung der Kuchen nach dem Pressen ist nicht erforderlich Bei Saaten, welche zweimal gepreßt werden und bei denen es in erster Pressung weniger auf große Ölausbeute, als auf große Leistung ankommt, wie bei Raps und Kopra, verwendet man vorteilhaft Pressen nach Abb 5 [1]). Es ist dies eine Kombination der Seiherpresse mit Vor- und Ausdrückapparat auf gemeinsamer Grundplatte

Die Presse arbeitet, wie aus der Abbildung ersichtlich, mit 2 Seihern, welche um eine gemeinsame Säule drehbar angeordnet und entweder mit einer auf Kugeln laufenden gußeisernen Traverse durch Schrauben fest verbunden sind oder in gebohrten gußeisernen Hülsen geführt werden Im ersteren Falle sind die Seiher dickwandig und mit Blechmantel umgeben, im letzteren mit Längsstäben und umgelegten Bandagen versehen Das Schwenken der Seiher geschieht durch einen an der Grundplatte befestigten mechanischen Antrieb mittels Friktionsrädern und Antriebsscheibe, kann aber auch von Hand bewirkt werden. Die Grundplatte ist zugleich als Ölfänger ausgebildet und mit Stopfbüchse für den Preßkolben versehen, außerdem ist an einer der Preßsäulen eine Arretiervorrichtung für die Preßseiher, sowie an der Grundplatte eine geeignete Vorrichtung angebracht, welche die tiefste Kolbenstellung anzeigt Das Arbeiten mit diesen Pressen geschieht in der Weise, daß der eine Seiher ausgestoßen und wieder gefüllt wird, während der andere in der Presse unter Druck steht

Der zugehörige Saatwärmer wird hochstehend auf gußeiserner Säule montiert und die Saat durch automatische Füllvorrichtung zugeführt. Zum Betriebe dieser Pressen sind Pumpwerke in Verbindung mit Akkumulatoren erforderlich In großen Fabriken finden diese Pressen, ohne aufmontierten Vordrücker, auch noch zur Verarbeitung des sogenannten Trubes Verwendung

Da bei dem Preßverfahren 5—10% Öl in den Preßrückständen — den Ölkuchen — verbleiben, lag es nahe, aus der Ölsaat auch durch Extraktion das Öl zu gewinnen und kommen dabei Apparate und Lösungsmittel in Betracht, gleichwie bei der Extraktion animalischer

1) Modell der Firma Christiansen & Meyer, Maschinenfabrik, Harburg a. E

Fettstoffe. Bei der Extraktion stellt sich die Ölausbeute 4—7% höher als bei dem Preßverfahren, jedoch gibt dieses bessere Öle als

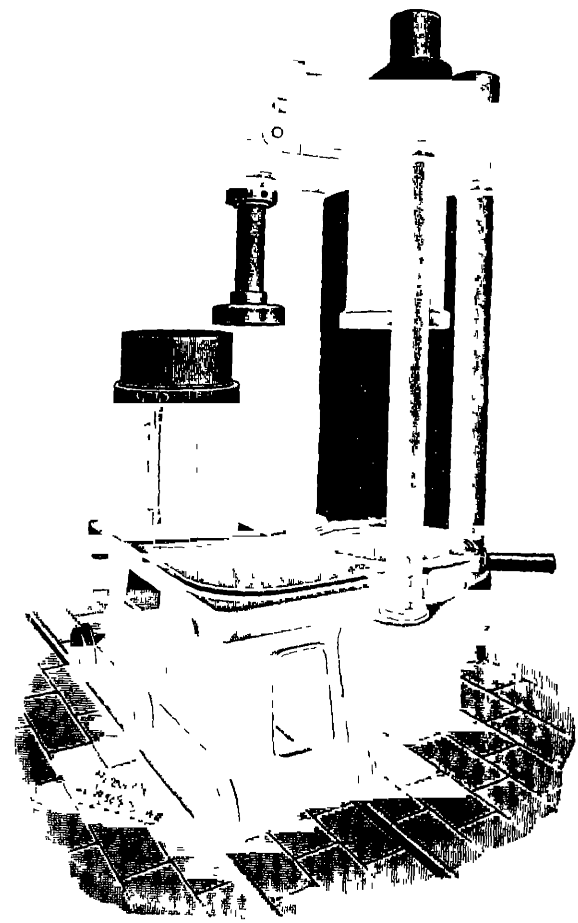


Abb 4
Seiherpresse.

das Extraktionsverfahren. Ferner werden die nach letzterem Verfahren gewonnenen Ölkuchen, gegen welche auch sonst noch vielfach

Vorurteile bestehen, infolge des geringen Ölgehaltes niedriger bewertet, als die Ölkuchen von den Pressen, wenn man auch sagen

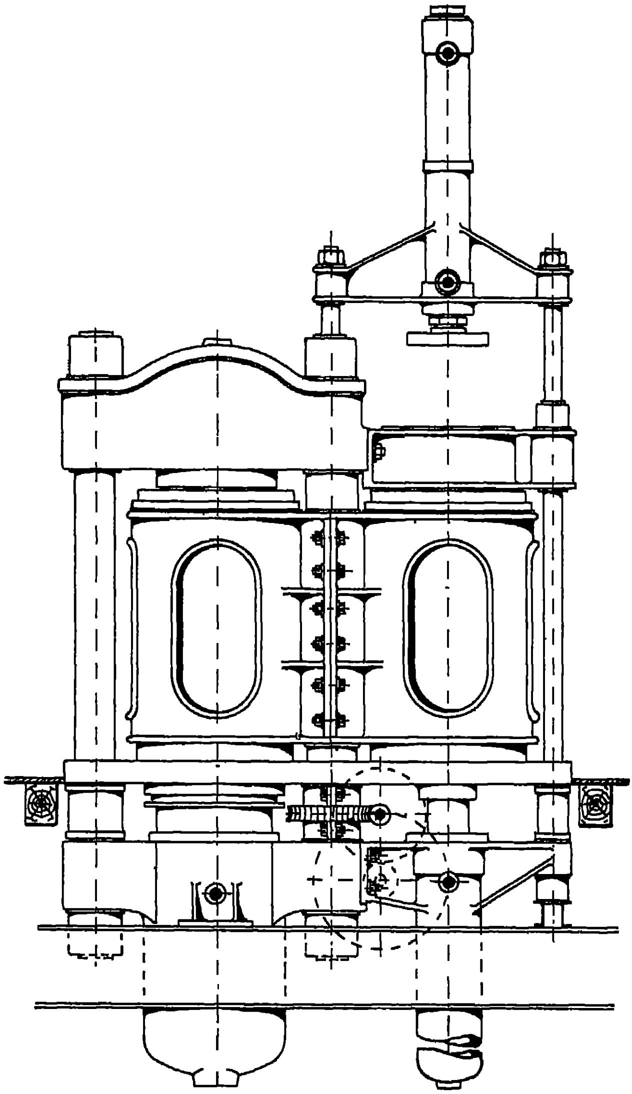


Abb 5 Seiherpressen.

kann, daß die Schwierigkeiten der vollständigen Geruchlosmachung der Extraktionsrückstände heute überwunden sind.

Bezüglich des Extraktionsöles ist noch zu bemerken, daß dasselbe größere Mengen Harz und Schleimsubstanzen enthält und auch durch das Abtreiben des Lösungsmittels bei höherer Temperatur die Qualität verringert wird. Infolge dieser Umstände ist das Preßverfahren weit mehr in Anwendung als das Extraktionsverfahren, welches billiger ist wie ersteres und auf jeden Fall wenigstens in Kombination mit dem Preßverfahren in der Zukunft mehr an Ausdehnung gewinnen wird.

Die bereits erwähnten Rückstände der Ölgewinnung — die Ölkuchen — bilden ein wichtiges Nebenprodukt der Ölfabrikation, welches nach erneuter Zerkleinerung als Futtermittel und zu Dungezwecken Verwendung findet. Der Wert als Futtermittel liegt in dem Gehalt an Pflanzeneiweiß, Fett und Kohlehydraten, der Dungwert gleichfalls im Stickstoffgehalt und dem Gehalt an Phosphaten und Kalisalzen. Es enthält so z. B.:

Futtermittel:

Kokoskuchen . . ca.	10% Wasser,	20% Rohprotein,	10% Rohfett
Leinkuchen . „	12 „ „ ,	30 „ „	11 „ „
Erdnußkuchen . „	10 „ „ ,	30 „ „	9 „ „

Dünger:

Baumwollsaatkuchen ca.	4% Stickstoff,	1,2% Phosphorsäure,	1,6% Kali
Rapskuchen . . . „	5 „ „	2 „ „	1,3 „
Sesamkuchen . „	6,3 „ „	3,1 „ „	1,4 „

Danach kommen z. B. 100 kg Sesamkuchen ca. 1500 kg Stallmist an Wert gleich

2. Die Verarbeitung der Ölfrüchte.

Die Verarbeitung der Ölfrüchte (Oliven und Palmfrüchte) gestaltet sich entsprechend der Natur derselben etwas anders als die vorbeschriebene Gewinnung der Fette und Öle aus der Ölsaat. Diese vertragen infolge leichten Verderbens keine weiten Transporte, weshalb sie an Ort und Stelle verarbeitet werden müssen. Es geschieht dies vielfach noch nach recht primitiven Methoden. In Italien gibt es z B. 18137 Olivenpreßfabriken, in denen im Ganzen 31917 Pressen arbeiten. Von diesen Fabriken sind nur 2412, die sich des Motorbetriebes bedienen[1]). Die Palmölgewinnung liegt noch vollständig in den Händen der eingeborenen Neger.

Allgemein sei zum Schluß bemerkt, daß die Gewinnung der Fette und Öle vornehmlich auf rein apparativen und maschinellen Maßnahmen beruht, die daher in ihrer Beaufsichtigung — abgesehen von der analytischen Betriebskontrolle — und weiteren Förderung vornehmlich Aufgabe der Ingenieurtechnik sind. Die weitere Verarbei-

1) Seifenfabrikant (1908) S. 13.

tung der gewonnenen Rohfette und Öle aber fur die verschiedenen Gebrauchszwecke beruht auf chemischen Arbeiten und hier liegt ein weites Feld für den Chemiker in seiner Berufstatigkeit und als Förderer weiterer Entwickelung der Technologie der Fette und Öle.

3. Die Gewinnung der animalischen und vegetabilen Wachse

hat bis jetzt noch nicht den Umfang von Fabrikverfahren erreicht; auch sind gegenuber den Mengen der Fette aus dem Tier- und Pflanzenreich diejenigen an produzierten Wachsen fast verschwindend. Die Methode ist gewohnlich die des Schmelzverfahrens. Am weitesten fortgeschritten ist die Gewinnung des Bienenwachses, wobei man zur Trennung des Honigs von den Waben Honigschleudermaschinen verwendet Letztere werden darauf einer Lauterungsschmelze unterworfen

4. Die Gewinnung der Fette und Öle durch Extraktion

wurde bereits ofters erwahnt. Es ist dies der billigste und oft auch einzige Weg, die Fette zu gewinnen; dabei wird nur durch diese technische Maßnahme eine fast vollstandige Entfettung erreichbar. Bei der Bedeutung des Verfahrens kann eine ausfuhrlichere Besprechung nicht unterbleiben, zumal hier die Tatigkeit des Chemikers weit mehr in Frage kommt als z. B. bei der Gewinnung der pflanzlichen Fette und Öle nach dem Preßverfahren

Fur die Extraktion in Betracht kommen alle fruher erwahnten fetthaltigen Stoffe, von denen einige ausschließlich durch diese entfettet werden konnen. Hierzu gehoren außer den Knochen alle fetthaltigen Abfallstoffe, wie Leimkesselrückstande, fetthaltige Leder- und Wollabfälle, der aufgeschlossene Schlamm der Wollfettgewinnung usw., ferner alle Rückstande der Fettgewinnung nach dem Schmelz- und Preßverfahren

Die Form, in welcher diese Rohstoffe den Extraktionsanlagen geliefert werden, ist eine sehr verschiedene, einige sind direkt extrahierbar, andere mussen fur die Extraktion vorbereitet werden. Diese bezugliche Arbeit kann bestehen in einer Trocknung, Zerkleinerung oder Auflockerung des Extraktionsmaterials, um es fur das Losungsmittel durchlassig zu gestalten Als Auflockerungsmittel kommen dabei in Betracht vornehmlich Wollstaub, Filzabfälle und Torf Die richtige Vorbehandlung des Extraktionsmaterials ist eine sehr wesentliche Arbeit, weil davon der Erfolg der Extraktion abhängt. Das fertige Extraktionsmaterial muß genugend benetzbar, durchlassig und durchdringbar sein. Die Trocknung, welche fur die Benzinextraktion bis auf einen Feuchtigkeitsgehalt von ca. 10% durchgeführt werden muß, bietet oft Schwierigkeiten, namentlich, wenn der Fettgehalt ein hoher ist. Hinzu kommt die Feuergefährlichkeit. Man ver-

wendet als Trockenapparate geheizte Plandarren oder mit Dampf oder Feuer beheizte Trockenapparate. Als solche wären zu nennen die Trockenapparate System Petry und Hecking, Buttner und Meyer und Venuleth und Elenberger. Die Wahl der Zerkleinerungsmaschinen muß sich der Eigenart des Materials anpassen In Verwendung sind Exzelsiormühlen, Kreuzschlagmühlen u a m., fur die Knochen die sog. Knochenbrecher

Die im Großbetrieb verwendeten Losungsmittel sind fast ausschließlich der Schwefelkohlenstoff und das Benzin, wahrend Chloroform, Aceton und Benzol vollstandig in den Hintergrund treten. Weit mehr Beachtung verdient der Tetrachlorkohlenstoff und vielleicht auch das vom Konsortium fur elektrochemische Industrie empfohlene Di-, Tri- und Pentachlorathylen, sowie das Tetra- und Pentachloräthan. Was den Wunsch aufkommen laßt, die beiden üblichen Extraktionsmittel durch ein anderes Lösungsmittel zu ersetzen, ist die leichte Entzundbarkeit derselben In Bezug auf die Fettextraktionsanlagen wird diese Gefahr aber bei weitem überschatzt. In richtiger Weise von den ubrigen Betrieben baulich getrennt und genügend entfernt, benotigen die Anlagen nur zur Beheizung Dampf und daher liegt bei der Sicherheit, welche die moderne elektrische Beleuchtung mit doppelt geschutzten Lampen bietet, nur bei grober Fahrlässigkeit die Gefahr eines Brandes vor Selbstentzündungen, wie sie in den Benzinwaschereien beobachtet werden, sind hier nicht zu befurchten

Tetrachlorkohlenstoff, „Tetra" genannt, ist ja nicht brennbar, aber seiner Anwendung steht das Erfordernis einer teueren verbleiten Apparatur und der hohe Preis zur Zeit noch hindernd im Wege Es kommt ihm aber, weit mehr wie dem Benzin und Schwefelkohlenstoff, eine wesentliche Vorbedingung eines idealen Lösungsmittels zu, indem es seine losende Eigenschaft fast nur auf das Fett und Öl beschränkt und am wenigsten von den anderen Bestandteilen des Extraktionsgutes mit lost. Immerhin sind auch diese aus den Pflanzensaaten gewonnenen Öle nicht so rein, als daß sie als Speiseöle in Betracht kämen. Die spezifischen Wärmen und Verdampfungswärmen der drei Extraktionsmittel stellen sich gegen einander wie folgt:

	Spez. Wärme	Verdampfungswärme
Schwefelkohlenstoff	0,157	79,9 Cal
Benzin	0,401	92,3 „
Tetra	0,131	46,6 „

Was aber dem Benzin heute noch die größte Anwendung verschafft, ist der wesentlich niedrigere Preis wie die beiden andern Lösungsmittel ihn haben.

Abb. 6 gibt eine Extraktionsanlage wieder, wie sie mit mannigfachen Abänderungen in der Technik im Gebrauch ist.

In der Zeichnung ist A der eigentliche Extraktor, B der mit Kühlröhren versehene Kühler, unter welchem sich das Benzinreservoir befindet (R) C ist der Fettkessel für die Benzin-Fettlösung, h das Steigerohr für die Benzindämpfe beim Verdampfen der Fettlösung Diese Art Apparate nennt man Verdrängungsapparate und zwar deshalb, weil das zuerst fettreiche Lösungsmittel durch neu zufließendes fettfreies Benzin so lange verdrängt wird, bis vollständige Entfettung erzielt ist Außer diesen stehenden Extraktoren werden in neuester Zeit auch liegende, mit Rührwerken versehene Apparate empfohlen, von deren Leistungen man nur gutes hört[1])

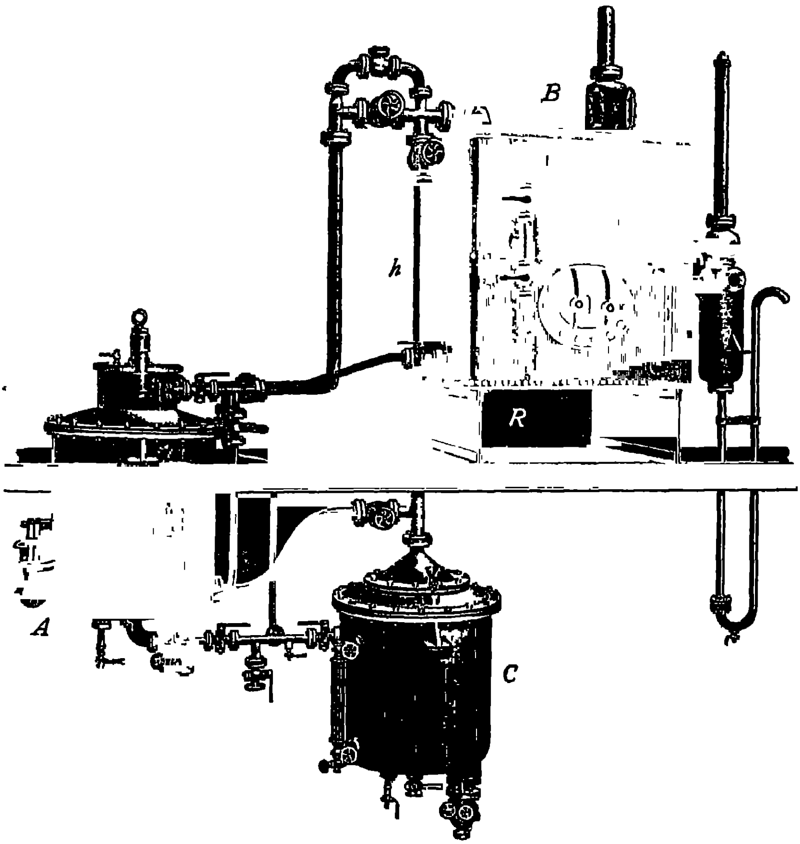


Abb 6
Extraktionsanlage

Ferner sind bei größeren **Anlagen** auch solche mit **systematischer Auslaugung** in Anwendung, welche nach Art der Diffusionsbatterie in der Zuckerfabrikation arbeiten. Wie bei diesen

1) Solche Apparate baut u a die Maschinenfabrik Otto Wilhelm, Stralsund.

ist dabei ein System von mehreren Extraktoren zusammengeschaltet. Das reine Benzin gelangt zuerst auf das bereits zum Teil entfettete Material, passiert dann aber solches mit immer höherem Fettgehalt und gelangt als fettreiche Benzinlösung in den Fettkessel. Des weiteren sind auch Extraktionsanlagen mit kontinuierlichem Betrieb gebaut worden, bei welchen die fetthaltigen Substanzen in kontinuierlichem Gang durch den Extraktor geführt werden.

Abgesehen von dem Füllen und Entleeren sind bei der Extraktion in jeder Charge drei Arbeitsvorgänge zu unterscheiden:

1. das Entfetten des Extraktionsmaterials,
2. das Verdampfen der Benzin-Fettlösung,
3. die Befreiung des Extraktionsrückstandes von dem Lösungsmittel.

Die erste Operation erfolgt in dem Extraktor, einem eisernen, gewöhnlich zylindrischen Gefäß. Man wählt den Fassungsraum am besten nicht zu groß, da dies einer guten Auslaugung hinderlich ist.

Man extrahiert bei gewöhnlicher Temperatur — kalte Extraktion — oder in der Wärme, auch mit den Dämpfen des Lösungsmittels, welches sich dann auf dem Material niederschlägt; — Extraktion der Knochen —. Für letztere Arbeitsweise eignen sich besonders die Merzschen Extraktoren, bei welchen der Fettkessel mit dem Extraktor direkt verbunden ist.

Wird mit flüssigem Lösungsmittel gearbeitet, so kann die Zuführung desselben sowohl von oben wie von unten erfolgen. Die Einwirkungsdauer richtet sich nach der Art des Extraktionsgutes und das Abziehen der Fett-Benzin- usw. Lösung erfolgt entweder kontinuierlich oder periodisch. Welche der kurz angeführten Arbeitsweisen anzuwenden ist, richtet sich einmal nach der Beschaffenheit des Materials und des darin enthaltenen Fettes und sodann nach dem weiteren Verwendungszweck des entfetteten Rückstandes.

Das Abdestillieren des Lösungsmittels geschieht in dem Fettkessel oder Destilliergefäß. Die Verdampfung geschieht zunächst mittels indirekten Dampfes, die letzten Reste werden durch Einblasen direkten Dampfes ausgetrieben. Der Kondensator ist ein mit Kühlschlangen, z. B. Rippenröhren versehenes Wasserreservoir mit großem Nutzeffekt, da nicht nur die Dämpfe des Lösungsmittels kondensiert werden müssen, sondern auch große Mengen Dampf, welche beim Abblasen des Rückstandes in den Kühler gelangen. Gewöhnlich geschieht dieses dadurch, daß von oben so lange Dampf auf den Extraktor gesetzt wird, bis das Lösungsmittel entfernt ist. Bei guter Apparatur und Arbeitsweise müssen die Verluste an Extraktionsmittel geringe sein.

Einen Vergleich der Kosten der Fettgewinnung aus Ölsaat gegenüber denen der Gewinnung durch Extraktion, gibt folgende Aufstellung[1]): 10 000 kg Ölsaat ergeben z. B. 3500 kg Öl und 6500 kg Kuchen mit einem Gehalt von ca.

1) Seifensiederzeitung 1902, 23.

10% Öl. Die Extraktion liefert 8% Mehrausbeute an Fett — auf die Kuchen berechnet —, ergeben ein Mehr von

520 kg à Mk 44 pro 100 kg .		Mk. 228,80
Die Ausbeute an Ölkuchen wurde betragen 5980 kg à Mk 10 pro 100 kg		Mk. 598,00
Hiervon gehen ab für 30 Säcke und 3 Barrels .		Mk. 26,80
	Sa.	Mk. 800,00
Nicht extrahiert wurden 6500 kg Preßkuchen à Mk 11 pro 100 kg ergeben		Mk 715,00
Mithin ein Überschuß per Tag und 10 000 kg Saat		Mk. 85,00

Zu dieser Differenz gesellt sich eine zweite, welche sich aus den Fabrikationskosten ergibt. Die Extraktionskosten für 10 000 kg Saat stellen sich wie folgt

3400 kg Kohle à Mk. 1,50 pro 100 kg	Mk. 51,—
$1^1/_2$% = 150 kg Benzinverlust à Mk 14 per 100 kg . . .	Mk 21,—
Arbeitskräfte und Reparaturen usw.	Mk 16,—
Extraktionskosten pro 10 000 kg . .	Mk. 88,—
Die Preßkosten betragen für das gleiche Quantum .	Mk 150,—
Daher ein Überschuß zugunsten der Extraktion durch die verschied. Arbeitsleistung . .	Mk. 62,—
Hierzu obige Differenz von .	Mk. 85,—
ergibt eine tägliche Differenz von	Mk.147,—

pro 10 000 kg Ölsaat zugunsten der Extraktion. Ohne sich mit allen Zahlen einverstanden zu erklären, geben sie immerhin ein Zahlenbild der Arbeitskosten.

Wie schon früher bemerkt, eignen sich extrahierte Öle nicht für Speisezwecke. Da aber wohl der weitaus größte Teil derselben hierzu verwendet wird, so ist der Grund sehr naheliegend, weshalb gerade für die Pflanzenölgewinnung die Extraktion sich nicht so einführt, wie man es auf Grund obiger Berechnung wohl annehmen könnte [1].

Die Verwendung der Fette, Öle und Wachse,

auf welche bereits des öfteren hingewiesen wurde, ist eine recht vielseitige. Einmal bilden sie ein wichtiges Nahrungsmittel, sodann finden sie ausgedehnte technische Verwendung. Als Nahrungsmittel kommen die Fette und Öle in den Handel als Speisefette und Öle, wie

1) Unter Verwendung von niedrig siedendem Benzin werden jedoch in neuerer Zeit gerade in Deutschland auch Speisefette durch Extraktion gewonnen, z. B Palmkernöl

Olivenöl, Erdnußöl, als Bratenfett — Kokosbutter, Schmalz, Speisetalg, Margarine und Kunstbutter. Ferner als Beleuchtungsmaterial Brennöle — Talgkerzen —, als Schmiermittel für Maschinen, als Schlichtemittel in der Textilindustrie und als Gerbmittel in der Gerberei.

Eine weitere Verarbeitung vor der technischen Verwendung erfolgt u. a. bei der Herstellung der Stearinkerzen, der Firniskocherei, der Fabrikation der geblasenen Öle, der Faktisfabrikation, der Erzeugung von Türkischrotöl und in ganz erheblichem Maße in der Seifenindustrie. Die Wachsarten finden hauptsächlich Verwendung als Kerzenmaterial — Wachskerzen — und zu verschiedenen technischen Zwecken in der Wachswarenindustrie.

Bevor die Fette und Öle jedoch diesen Verwendungszwecken zugeführt werden, bedürfen sie meist einer Reinigung — Raffination — oder Neutralisation und auch Bleichung und Geruchlosmachung.

Bei allen diesen Arbeiten beginnt im wesentlichen die Tätigkeit des Chemikers und hierin liegt, wie auch in der Weiterverarbeitung der Fette und Öle für Speise und technische Zwecke und nicht zum wenigsten in dem Suchen nach neuen Anwendungen der in so großen Mengen jährlich von der Natur erzeugten Fette und Öle noch ein weites aussichtsreiches Gebiet der Bearbeitung, sowohl vom Standpunkt der Wissenschaft wie auch der Technik. Nicht nur, daß es z. B. bei der Reinigung der Fette gilt, sie allgemein von mechanischen Verunreinigungen, von Geruchssubstanzen, Bitterstoffen, schleimigen, harzigen oder färbenden Körpern zu befreien, sondern jede Industrie stellt für sich noch besondere Anforderungen an die zur Verarbeitung gelangten Fettstoffe. Dabei fallen die gleichartigen Rohöle und Fette auch nicht stets gleichartig, sondern sie wechseln als pflanzliche und tierische Produkte in ihrer ursprünglichen Reinheit und der Zusammensetzung der Nichtfettstoffe, je nach dem wechselnden Einfluß der Ernährung und den sonstigen wechselnden Lebensbedingungen für Tier und Pflanze.

III. Reinigung der Fette, Öle und Wachse.

Die Methoden zur Reinigung der Fette usw. kann man nach Hefter[1]) in folgende Hauptgruppen einteilen:

1. Methoden zur Entfernung mechanischer Verunreinigungen.
2. Methoden zur Entfernung von gelösten Eiweißstoffen, Harzen und Pflanzenschleim.
3. Maßnahmen zur Entfernung der freien Fettsäuren — Neutralisationsmethoden.
4. Bleichmethoden.

1) Hefter, Technologie der Fette und Öle. 1; Bd. 59. (1906.)

5. Die Entfernung von Riechstoffen — Desodorisation.
6. Methoden, welche auf eine Geschmacksverbesserung und eine größere Haltbarkeit der Fette und Öle abzielen.
7. Methoden, welche eine Erhöhung des Schmelzpunktes oder die Herabsetzung des Erstarrungspunktes bezwecken.

Diesen Methoden ist wohl noch die Destillation der aus den Fetten gewonnenen Fettsäuren hier beizugesellen, da diese das letzte, aber auch durchgreifendste Mittel der Gewinnung heller und geruchfreier Produkte, besonders aus den Abfallfetten bildet.

1. Die Entfernung der mechanischen Verunreinigungen

bewirkt man nur noch in den Margarineschmelzereien durch einfache Selbstklärung, d. i. durch längeres Stehenlassen in Klärgefäßen mit Wassermantel zum Anwärmen, und zwar auch hier nur deshalb, weil ein Filtrieren des Premier jus auf dieses qualitätsverschlechternd einwirken soll. Sonst erfolgt namentlich bei der Pflanzenölgewinnung die Entfernung von Samenteilchen, Pflanzenfasern, Staub, Wasser u. dergl. durch Filtration mit Filterpressen unter Druck und unter gleichzeitiger Anwendung von wasserentziehenden und entfärbenden Filtermaterialien wie Fullererde, Kieselgur, Aluminiumhydrosilikat, Knochenkohle, Blutkohle u. a. m.

2. Entfernung von Eiweiß, Pflanzenschleim, Harz.

Die in den Fetten und Ölen gelösten Eiweißstoffe, Pflanzenschleime, Harze usw. erfordern zu ihrer Ausscheidung durchweg die Anwendung chemischer Reagenzien, nachdem man das älteste Verfahren, diese Stoffe durch Erwärmen der Öle, — wobei die Eiweißstoffe gerinnen —, zu beseitigen, durchweg hat fallen lassen. Für die Raffination verwendet man an Chemikalien entweder konzentrierte Schwefelsäure (*Säureraffination*) oder alkalische Laugen (*Laugenraffination*).

a) Bei der *Säureraffination* mit geringen Mengen konz. Schwefelsäure bewirkt diese ein Abscheiden der Verunreinigungen durch Wasserentziehung und Verkohlung. Dabei ist es Aufgabe des Raffineurs, dafür zu sorgen, daß das Öl selbst nicht mit angegriffen wird. Die Arbeit verläuft dabei in der Regel so, daß man in einen mit Rührwerk versehenen ausgebleiten Kessel unter ständigem Umrühren in das kalte Öl (15° C.)[1] in dünnem Strahl 1 bis $1^1/_2$% Schwefelsäure (66° Bé.) zufließen läßt. Das dunkelgelbe Öl, z. B. Rüböl, färbt sich dabei tiefschwarz. Ein Tropfen, auf eine Glasscheibe gebracht, erscheint wasserhell und durchsetzt mit dunklen Flocken. Zeigen sich diese deutlich abgetrennt — gewöhnlich nach 4 bis 5 Stunden, so gibt man etwas Wasser zu und überläßt nun die Masse

1) Da keine höheren Temperaturen angewendet werden dürfen, eignet sich diese Raffination nur für pflanzliche flüssige Öle.

der Ruhe. Hierbei trennt sich diese in eine obere Schicht raffiniertes Öl, eine Mittelschicht aus Raffinationssatz (Sauertrieb) und eine untere die Schwefelsäure enthaltende Schicht. Der Sauertrieb bildet eine dickflüssige, zähe Masse, welche die kohligen Zersetzungsprodukte der organischen Verunreinigungen und außerdem Sulfofettsäuren und Glyzerinschwefelsäure enthält. Durch Kochen mit Wasser werden diese Verbindungen zerlegt. Das unreine Öl findet mancherlei technische Verwendung.

b) Die allgemeiner angewendete Methode ist aber die Laugenraffination, welche sowohl bei Erzeugung von Speisefetten und Ölen, wie auch in der Technik sonst viel verwendet wird. Die Stärke der Lauge ist eine verschiedene. Es kommt sowohl Kalilauge, wie auch Natronlauge in Anwendung. Auch hier arbeitet man so, daß man in das nicht zu warme Fett oder Öl einige Prozent der Lauge einträgt und so lange rührt, bis sich ein flockiger Niederschlag gebildet hat, der sich in der Ruhe absetzt. Gleichwie bei der sauren Raffination wird gleichzeitig eine Bleichung erzielt und der Natur der Sache nach eine Entfernung der vorhandenen freien Fettsäuren.

3. Entfernung der freien Fettsäuren, Neutralisationsmethode.

Von der gebräuchlichsten Neutralisationsmethode — d. i. die Entfernung der in den Fetten enthaltenen freien Fettsäuren — unterscheidet sich die Laugenraffination nur dadurch, daß man dabei das zur Absättigung der vorhandenen freien Säure und sonst vorhandenen sauer reagierenden Harze notwendige Maß von Lauge absichtlich überschreitet, während man zur Neutralisation tunlichst nur so viel Lauge in Anwendung bringt, als der analytisch ermittelten Menge an freien Fettsäuren entspricht.

Der Raffinationssatz beider Verfahren, welcher aus Seife, Neutralfett und Verunreinigungen besteht, wird entweder als solcher in die Seifenindustrie abgesetzt oder er bildet nach der Zerlegung mit Säuren eine technische Fettsäure mit durchschnittlich 40 bis 70% freier Fettsäure, welche in großen Mengen als Abfallfett in den Handel kommt. Zur Neutralisation der freien Fettsäuren hat man auch die Benutzung von Alkalikarbonaten, Ammoniak und Erdalkalien in Form ihrer Oxyde u. a. m. in Vorschlag gebracht, doch sind die Ätzalkalien die in der Technik am besten zu verwendenden. Um eine rasche Trennung des Raffinationssatzes von dem neutralisierten Öl zu erreichen, bedient man sich vielfach einer Zentrifuge mit massivem Trommelmantel, bei der eine Scheidung der Massen nach dem spezifischen Gewicht der einzelnen Bestandteile erfolgt.

Ein anderer Weg, welcher eingeschlagen wurde, um die Fette zu neutralisieren ist der, die vorhandenen freien Fettsäuren durch Waschen mit Alkohol zu entfernen, in welchem die freien Fettsäuren löslich, die Neutralfette aber unlöslich sind.

4. Bleichmethoden.

Bleichverfahren für Fette und Öle kennt die Technik eine fast übergroße Zahl und es gibt wohl kein Bleichmittel, welches nicht auch für diese versucht worden wäre. Der Grund hierfür liegt einmal darin, daß jeder Fettproduzent bemüht ist, möglichst helle Produkte auf den Markt zu bringen und ferner, daß es bis heute nicht gelungen ist, allseits befriedigende Verfahren zu finden. Bei der großen Zahl der sowohl aus Naturprodukten gewonnenen Fette und Öle, wie auch der aus technischen Abfallprodukten zurückgewonnenen Abfallfette ist die Ursache der Färbung eine recht verschiedene, so daß das Verhalten der Farbsubstanzen gegenüber Reagenzien gleichfalls ein recht verschiedenes ist. Die Bleichverfahren kann man gruppieren in drei Abteilungen und zwar in solche bei welchen

a) der Farbstoff überdeckt,
b) der Farbstoff absorbiert,
c) der Farbstoff zerstört wird.

Bei dem letzteren, dem chemischen Verfahren, kann die Farbstoffzerstörung erfolgen α. durch Verkohlung, β durch Oxydation, γ durch Reduktion.

a) *Die Überdeckung der Farbstoffe* beruht auf dem Prinzip der Komplementärfarben, ist aber nur da anwendbar, wo es sich um Nuanceverschiebungen handeln kann. Auch durch Erzeugung von Emulsionen mittels Wasser oder Seifenlösungen, sowie durch Einblasen von Luft in dem Festwerden nahe Fette, wird eine scheinbare Aufhellung oft in düpierender Absicht hervorgerufen.

b) Für die *Entfärbung durch Absorption* kommen die Entfärbungsmittel in Betracht, welche auch sonst technische Bedeutung haben. Es sind vornehmlich die Knochenkohle, das Entfärbungspulver aus der Blutlaugenfabrikation und Silikate — Floridarerde — oder Tonarten — Walkerde, Fullererde — Die Ursache der nicht immer vorhandenen Bleichwirkung ist vornehmlich zu suchen in einer durch die Porosität des Pulvers bedingten lebhaften Oberflächenanziehung, welche auf manche Farbstoffe kräftiger einwirkt als auf die Fette selbst.

Ausgeführt wird die Bleichung mit Entfärbungspulver entweder in der Weise, daß man die Fette und Öle bei geeigneten Temperaturen mit 5 bis 10% der Bleicherde mischt und später filtriert oder die Fettsubstanzen einfach durch ein Filter drückt, dessen Filterschicht aus einem Entfärbungspulver besteht.

Der Rentabilität der Verwendung von Bleichpulver stehen zwei Faktoren entgegen, und zwar der große Fettverlust, welcher nur durch Extraktion der durchweg ca. 40% Fett — auf das Gewicht der Bleicherde gerechnet — zurückbehaltenden Rückstände mittels Fettlösungsmittel vermieden werden kann und ferner,

daß auch bei einer Wiederbelebung das Bleichmittel nicht die vo Bleichkraft zurückerhält.

c) Gelegentlich der Besprechung der Methoden zur Entfernu der Eiweißstoffe sowie der Neutralisationsmethoden wurden zuglei die ersten chemischen Bleichverfahren mit kennen geler Bei der Säureraffination tritt gleichzeitig Entfärbung durch Ve kohlung der Farbstoffe ein; bei der Laugenraffination und Neutra sation findet Aufhellung der Öle durch mechanisches Mitreißen d Farbstoffe infolge der erzeugten Niederschläge statt. Dies ist auch b der Eiweißkoagulation durch einfaches Erwärmen auf Temperatur bis 200° C. der Fall, bei welchen Temperaturen die Farbstoffe au teilweise verkohlen. Palmölbleiche.

Bei der chemischen Bleiche durch direkte und indirekte Ox dation kommen in Frage: Luft, Sauerstoff, Ozon, Superoxyde, chro saure Salze, Kaliumpermanganat, Chlor, Hypochlorite, Chlorate us Die älteste Form dieser Art Bleiche ist die sog. Naturbleiche, b welcher man unter der gleichzeitigen Einwirkung von Licht, Luft u Wasser ein Hellerwerden dünner Schichten von Fetten beobacht Als Ursache ist die intermediäre Bildung von Ozon oder Wasserstof superoxyd anzusehen. In Anwendung ist die Naturbleiche jedoch fa nur noch in der Wachsbleicherei. Von der bleichenden Wirkung d Luftsauerstoffes allein macht man in der Palmölbleicherei Gebrauc indem man längere Zeit Luft in das warme Palmöl einbläst. A direkter Sauerstoff-Bleichung beruht auch die Verwendung d Wasserstoffsuperoxydes und der Superoxyde, welche sich mit Wass zu Hydraten und freiem Sauerstoff, mit Säuren zu deren Salzen un Wasserstoffsuperoxyd umsetzen. Aus verschiedenen Gründen ist a empfehlenswertesten von anorganischen bleichenden Superoxyden d Bariumsuperoxyd, von organischen das „Lucidol" [1]), mit welchen beide sich in manchen Fällen gute Bleicheffekte erzielen lassen.

Am bekanntesten und am meisten angewendet ist die sogen. Bi chromatbleiche, Permanganatbleiche und Chlor bleiche unter Ausführung folgender Reaktionen in Fettemulsione

$$K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4\,H_2O + 3\,O$$
$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O + 5\,O$$
$$KClO_3 + 6\,HCl = 3\,H_2O + KCl + 6\,Cl$$
$$Ca(ClO)_2 + 4\,HCl = CaCl_2 + 2\,H_2O + 4\,Cl$$
$$K_2Cr_2O_7 + 14\,HCl = 2\,KCl + Cr_2Cl_6 + 7\,H_2O + 6\,Cl$$
$$KMnO_4 + 8\,HCl = KCl + MnCl_2 + 4\,H_2O + 5\,Cl.$$

Die Ausführung der Verfahren erfolgt dabei in der Weis daß man in das flüssige Fett oder Öl in Holzbottichen oder verbleiten Ge

1) Superoxyd der Benzoesäure.

fäßen verdünnte Schwefel- oder Salzsäure einträgt und darauf 1—2% des in Wasser gelösten Sauerstoff oder chlorbildenden Körpers. Durch Erwärmen und gleichzeitiges mechanisches Umrühren ist Sorge zu tragen, daß die Umsetzungen der eben angeführten Art sich in möglichst vollkommener Emulsion mit dem Fett vollziehen.

Hindernd im Wege stehen einer leichten Durchführung dieser Bleichprozesse oft Emulsionen, welche sich nicht mehr trennen wollen. Es ist dies meist ein Zeichen, daß, namentlich bei der Chlorbleiche, das Fett mit angegriffen wurde. Ferner beobachtet man bei den gebleichten Fetten vielfach wieder ein späteres Nachdunkeln. Mehr wie bei der Oxydationsbleiche ist dies bei der Bleichung mittels Reduktionsmitteln der Fall, was ja auch naheliegend ist, zumal als solche vornehmlich die schweflige und hydroschweflige Säure in Betracht kommen.

Zum Schluß sei bezüglich der Bleichung von Fetten allgemein bemerkt, daß das an sich lohnende und für den Chemiker verlockende Problem nur dann erfolgreich bearbeitet werden kann, wenn dasselbe, auf die einzelnen Fette spezialisiert, mit einem theoretischen Vorstudium der Ursache der Färbung und des Verhaltens der Farbstoffe verbunden wird. Dasselbe wäre auch zu sagen bezüglich der Methoden zur Entfernung von Riechstoffen, soweit dabei chemische Reagentien in Anwendung kommen sollen.

5. Desodorisierung.

Mit der Bleichung von Fetten mittels Chemikalien ist im allgemeinen auch eine Geruchsverminderung verbunden, was gleichfalls auf die oxydierende usw. Wirkung derselben auf die Riechstoffe zurückzuführen ist. Die gebrauchlichste Methode der Desodorisation ist aber eine physikalische, indem man aus dem heißen Fett oder Öl durch Wasserdampf, Luft oder indifferente Gase oft unter Mitanwendung des Vakuums die Riechstoffe auszutreiben sucht. Die verschiedenen Verfahren dieser Art beruhen auf Variationen, die sich aus diesen einzelnen Faktoren ergeben können. Daß man durch Absorption mittels Holzkohle usw. sowie durch Überdeckung Geruchsverminderungen hervorzurufen sucht, sei nur kurz erwähnt.

In manchen Fällen genügen die vorbeschriebenen Methoden nicht, um namentlich aus Abfallstoffen gewonnene Extraktionsfette soweit zu veredeln, daß sie weiter technisch anstandslos zu verwerten sind. Hier hilft nur ein Mittel, es ist das der Destillation der aus diesen Fetten zunächst hergestellten freien Fettsäuren mittels überhitzten Wasserdampfes. Eine vorherige Überführung in diese ist aus dem Grunde erforderlich, weil die Neutralfette selbst nicht ohne Zersetzung flüchtig sind. Über die Methoden der Fettspaltung und Vorbereitung für den Prozeß der Destillation siehe im Abschnitt Glyzerin und Stearin-

fabrikation S. 62 ff., 114 ff. Da der Destillationsprozeß als solcher ab das durchgreifendste Mittel der Reinigung der Fette ist, so soll die technische Maßnahme hier noch ausführlicher besprochen werden.

6. Die Destillation der Fettsäuren

kann nicht durch direktes Erhitzen bewirkt werden, da hierbei unt gewöhnlichem Druck und unter Luftzutritt eine Zersetzung unter Bi dung von flüchtigen Stoffen und eines kohligen Rückstandes eintri Auch im Vakuum destillieren die meisten Fettsäuren nur unter tei weiser Zersetzung. In einem Strome von überhitztem Wasserdam lassen sie sich aber unzersetzt destillieren, wobei die Anwendun eines Vakuums die Destillationstemperatur um 20—30° C. erniedri Man nimmt dabei an, daß die Dampftension der Fettsäuren bei d hohen Temperatur eine beträchtliche ist und demnach eine Mischu der Fettsäuredämpfe und der Wasserdämpfe eintritt, die dann gemei schaftlich übergehen. Im Dampfstrom destilliert Palmitinsäure b 170—180°, Ölsäure bei 200—210° und Stearinsäure bei 230—240° Dabei gehen im allgemeinen um so mehr Fettsäuren mit den Wasse dämpfen über und es findet demnach eine um so raschere Destillati statt, je höher deren Temperatur ist.

Auf 1 Gew.-Teil Fettsäuren entfallen bei 200—230° C. 7 Gew.-Teile Wass
„ 1 „ „ „ „ „ 220—260° C. 3 1 „ „ „
„ 1 „ „ „ „ „ 290—310° C. 2 „ „ „
„ 1 „ „ „ „ „ 325—350° C. 1 „ „ „

Die bei 260—280° C. während der Destillation übergehenden Fet säuren sind ungefärbt, bei den über 290° C. übergehenden beobacht man schon eine deutliche Färbung, die über 300° übergehenden hab bereits eine dunkele Farbe.

Die Destillationsapparate der verschiedene Fabriken unterscheiden sich hauptsächlich in Be zug auf ihre Form und ihren Fassungsraum. Sie be stehen entweder aus Kupfer oder Gußeisen in kugeliger, zylindrisch oder ellipsoidischer Form. Dem Kupfer ist als besserer Wärmeleit ganz entschieden der Vorzug zu geben. Die Destillierblase wird vo außen angewärmt und mit den vorgetrockneten Fettsäuren entwed durch direktes Einfließenlassen aus den Trockenbassins oder mitte Montejus gefüllt. Zum Einführen des Dampfes dienen ein oder zwei i das Innere des Kessels hineingehende und an den Enden mit Brause versehene Röhren, die Fortsetzungen der im Überhitzer liegende Röhren darstellen. Der Überhitzer besteht aus einem eisernen Röhre system, durch welches der Wasserdampf eines Dampfkessels zirku liert. Er ist entweder in eine besondere Feuerung eingebaut od mit der Feuerung der Fettblase kombiniert. Der Destillationskess steht in Verbindung mit einem Kühler, in welchem sich die Fettsäure und das Wasser kondensieren und durch Fettabscheider in Wass

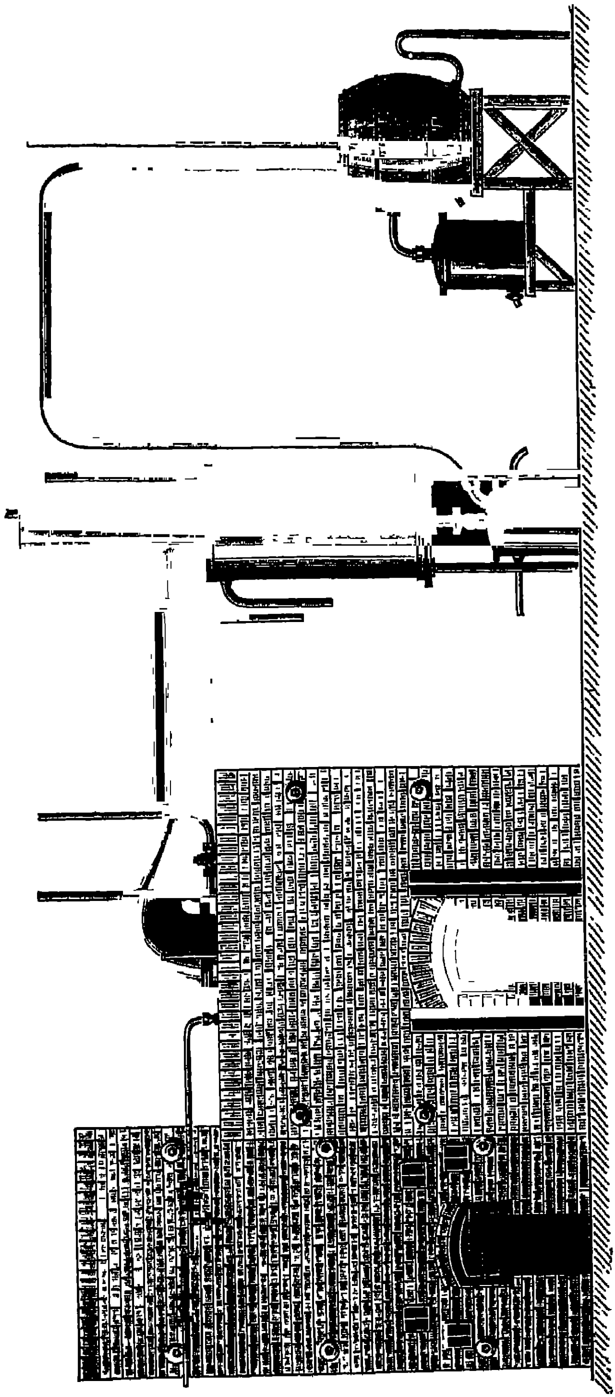


Abb. 7
Fettsäure-Destillations-Anlage

und Fett getrennt werden Die Form der Kühler ist eine recht verschiedene, Abb. 7[1]) veranschaulicht ein Gesamtbild einer Fettsäuredestillationsanlage[2])

Die Destillationsapparate sind entweder fu ununterbrochenen oder periodischen Betrieb eingerichtet. Die großen Apparate mit z B. 5000 kg Füllung werden gewohnlich intermittierend betrieben. Sobald die Destillierblase gefull ist, läßt man den überhitzten Dampf eintreten. Nach ungefähr eine Stunde, wenn die Masse die Temperatur von 260° C. erreicht hat, beginnt die Destillation, die gewöhnlich gegen 24 Stunden dauert. Während der Destillation muß ununterbrochen die Temperatur und de Dampfzutritt überwacht werden. Die kleinen Apparate sind fur di Destillation vieler Produkte geeigneter, weil man bei einer niedrigeren Temperatur, die sich gleichmäßiger auf die ganze Masse verteilt arbeiten kann und eine geringere Teermenge gebildet wird; sie werden zumeist fur den kontinuierlichen Betrieb benutzt. Bei diesei erfolgt die Nachfullung der Fettsauren während der Operation in den Maße, wie sie abdestillieren. Bei fast allen Destillierapparaten verläuf die Destillation in nahezu gleicher Weise; die ersten und letzten Produkte sind unrein und werden mit den rohen Fettsauren erneut zu Destillation gebracht Die einzelnen Fraktionen der Destillation zeigen Schwankungen in bezug auf den Schmelzpunkt, wie aus folgende Tabelle ersichtlich:

Fraktion	Schmelzpunkt der von Palmol	von Talg und Knochenfett[3])
1	54° C.	40° C.
2	52° „	41° „
3	48° „	41° „
4	46° „	42,5° „
5	44° „	44° „
6	41° „	45° „
7	39,5° „	41° „

Wenn die Destillation unterbrochen und dei Teer (Goudron oder Stearinpech) abgezogen werden soll steigert man die Temperatur bis auf 320° C., entfernt dann das Feuei und schließt durch einen besonderen Deckel das Gefäß, welches zui Teeraufnahme dient. Die im Kessel noch eingeschlossenen Dämpfe ebenso wie der Teer sind bei der hohen Temperatur sehr leicht entzundbar. Der Teer wird durch ein bis auf den Boden des Kessels reichendes Rohr durch den Dampf, den man einströmen läßt, infolge des im Inneren der Blase herrschenden Druckes nach außen gepreßt

1) Modell der Firma Fr. Heckmann, Berlin SO. 16, Brückenstr. 6 b.

2) Über neuere französische Apparate zur Destillation von Fettsäuren in kontinuierlichem Betrieb — Canx-Apparate — siehe Seifenfabrikant 1908, 943 u. f.

3) Die Stearinindustrie von Ing Ettore Marazza S. 89 (1896.)

und durch ein mit einem Hahn versehenes Rohr in den Teerbehälter einfließen gelassen. Vor der Entleerung läßt man die Blase jedoch eine Zeitlang abkühlen, um die Entzündungsgefahr zu vermindern.

Zur Erlangung einer guten Ausbeute, welche bei normalen Fetten 90 bis 92% betragen soll, und eines schönen Produktes, ist eine zweckmäßige Acidifikation[1]) und richtig geleitete Destillation von größter Wichtigkeit. Wenn wegen schlechter Säuerung die Fettsäuren noch viel Neutralfett[2]) enthalten, der Destillationskessel zu stark erhitzt wird oder der Dampf übertrieben hoch erhitzt wird, so tritt eine sowohl die Augen als auch die Respirationsorgane stark belästigende Akroleïnbildung ein. Gleichzeitig tritt aus dem Kühler ein Gemisch bläulich gefärbter, flüssiger Kohlenwasserstoffe aus, die im Verein mit dem Akroleïngeruch ein sicheres Anzeichen einer schlecht geleiteten Operation und einer teilweisen Zerstörung der Fettsubstanz sind. Neben den flüssigen entwickeln sich überdies auch noch verschiedene gasförmige Kohlenwasserstoffe.

Die für die Fettsäure-Destillation günstigsten Bedingungen sind darnach:

1. Eine stets gleichmäßige Temperatur der Dampfüberhitzung und die Destillation bei der möglichst niedrigen Temperatur durchzuführen.

2. Zu vermeiden, daß die von den Wasserdämpfen mitgeführten Fettsäuren eine große Schicht der zu destillierenden Substanz, in welcher sie sich wieder kondensieren können, zu durchlaufen haben; man arbeitet deshalb am besten in kleinen Apparaten, in denen die eingefüllte Masse nur eine geringe Höhe erreicht.

3. Beförderung der Destillation durch Anwendung eines Vakuums, welches bei niedriger Temperatur zu arbeiten gestattet.

Der bei der Destillation erhaltene Teer bildet eine in der Kälte zähflüssige oder feste schwarze Masse, welche in der Isoliertechnik als Isolierungsmasse Verwendung findet. Da sich in demselben auch noch Reste von Fettsäuren befinden, kann eine künstliche Erhärtung durch Zusatz von Kalkstaub erzielt werden.

---

1) Siehe S. 64.

2) Über die Bildung von Kohlenwasserstoffen bei der Destillation von Fettsäuren siehe F. Kassler, Chem. Revue, S. 151 (1903.)

IV. Die technisch wichtigsten Fette, Öle und Wachse, ihre technische Gewinnung, Eigenschaften und Verwertung.

a) Aus dem Tierreich.

1. Animalische Fette.

Beim Talg (Unschlitt) unterscheidet man im Handel hauptsächlich zwischen zwei Sorten, dem Rindertalg von Stieren, Ochsen, Kuhen und Kälbern und dem Hammeltalg von Hammeln, Schafen und Ziegen Der in den Schlachthäusern gewonnene rohe Talg (Rohunschlitt) wird zunächst meist sortiert in Rohkern, d. i. die größere zusammenhängende Fettmasse und Rohausschnitt, die mehr mit Blut und Hautteilen verunreinigten Abfälle. Über die verschiedenen Methoden des Ausschmelzens wurde bereits S 8 berichtet. Gelangt der Rohkern bei niedriger Temperatur (60 bis 65° C) allein zur Ausschmelzung, so entsteht das „Premier jus". Laßt man dieses Fett bei ca. 35° C. kristallisieren und preßt es dann aus, so ergibt sich dabei als fester Rückstand der Prima-Preßtalg. Das abgepreßte Fett — Oleomargarine — dient dann zur Kunstbutterfabrikation. Wird der Talg in der Kälte stark abgepreßt, so liefert die Abpressung das sog Talgöl Der Rohausschnitt fur sich in gleicher Weise verarbeitet, liefert den „Secunda Premier jus", „Sekunda-Preßtalg" und „Sekunda-Oleomargarin".

Wird die Ausschmelzung bei höheren Temperaturen vorgenommen, so nennt man das erzeugte Produkt, wenn Rohkern und Rohausschnitt zusammen verarbeitet werden, „Handelsunschlitt; wurde auch hier sortiert, so unterscheidet man noch zwischen Kernunschlitt und Ausschnittunschlitt.

Der Wert des Talges hangt von seiner Färbung, seiner Härte und seinem Geruch ab, wobei man auch verlangt, daß er möglichst saurefrei ist. Die Harte wird ausgedruckt durch den Talgtiter, d. i. der Erstarrungspunkt der Fettsäuren des Talgs. Diese bestehen aus Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure Das Verhältnis dieser Fettsäuren wechselt bei denselben Tierarten in Folge der verschiedenen Ernährung, des Alters, des Geschlechts, des Klimas usw. Den hochsten Titer hat der Hammeltalg

Die chemisch-physikalischen Konstanten des Talgs sind.

Spez Gewicht bei 15° C. = 0,937 bis 0,953 (Hammeltalg).

Schmelzpunkt 40 bis 45° C ; Erstarrungspunkt 35 bis 41° C.

Verseifungszahl 192 bis 200; Jodzahl 35 bis 46.

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 37,9 bis 46,2° C. (Rind), 40,15 bis 48,2° C. (Hammel).

Schmelzpunkt der Fettsäuren· 43 bis 44° C. (Rind); 49 bis 50° C. (Hammel).

Von den animalischen Fetten ist der Talg das wichtigste und seine Verwendung eine vielseitige Er dient als Speisefett direkt und in der Kunstbutterfabrikation als Zusatzfett. Ferner werden aus ihm direkt Kerzen hergestellt — Talgkerzen — und nach weiterer Verarbeitung die Stearinkerzen. Zudem bildet er ein wichtiges Fett fur die Seifenindustrie, namentlich zur Erzeugung der besseren Sorten Toiletteseifen und der sog. Naturkornseife (Schmierseife mit Ausscheidungen von kleinen Kornern stearinsauren Kali — Natrons)

Der Hammeltalg wird im wesentlichen nur in der Stearin- und Seifenindustrie verwertet

Zu erwähnen wäre noch kurz der Hirschtalg, welcher sich durch seinen besonders großen Gehalt an Glyceriden fester Fettsauren auszeichnet und fur verschiedene pharmazeutische Zwecke in Anwendung kommt.

Schweinefett — Schmalz — wird in Deutschland, wie uberhaupt in den meisten Ländern Europas, nur wenig in Großbetrieben erzeugt. Es wird, gleichwie der Talg, durch Ausschmelzen der fettreichen Körperteile des Schweines gewonnen. Das Fett derselben ist von sehr verschiedener Konsistenz. Das weichste ist das Bauchfett, dann folgt das Rückenfett, das härteste ist das Liesenfett. Es besteht aus ca. 62% Olein und 38% Stearin und Palmitin. Das Hauptproduktionsland für Schweinefett sind die Vereinigten Staaten von Nordamerika. Hier werden fast alle fetten Teile des Schweines in großen Schlachthausern (Packinghouses) auf Schmalz verarbeitet und von hier nach Europa versandt. Die Namen der einzelnen Qualitäten, je nach dem verwendeten Rohfett und nach der Herstellungsweise verschieden, sind daher englische Ausdrucke. Das beste Schweinefett ist das „Neutral Lard". Die zweite Qualität, weicher wie erstere Sorte, ist die Neutral Lard Imitation". Choice Lard und Prime Steam Lard werden durch Ausschmelzen mit direktem Dampf hergestellt.

Die chemisch-physikalischen Konstanten sind:

Spez. Gew. 0,934 bis 0,938 bei 15° C.

Schmelzpunkt 36 bis 40,5° C , Erstarrungspunkt 27,1 bis 29,9° C.

Verseifungszahl 195,4, Jodzahl 50 bis 70.

Erstarrungspunkt der Fettsäuren 41 bis 42° C , Schmelzpunkt des Fettes 43 bis 44° C.

Wird Schweinefett bei niedriger Temperatur der Pressung unterworfen, so gewinnt man ein Öl, das Schmalzol oder Lardoil als flussigen Anteil und das Lardstearin als festen.

Das Schweinefett dient fast ausschließlich als Speisefett fur sich (Schmalz) oder in Gemischen als Kunstspeisefett Es unterliegt dabei vielfach starken Verfälschungen durch Gemenge von Preßtalg, Kottonöl und Erdnußol. Nach Hefter[1]) betrug der Jahresdurchschnitt an in den westlichen Unionstaaten geschlachteten und

1) Hefter, Technologie der Fette und Öle 2 Bd 821 (1908)

weiter verarbeiteten Schweinen für das Dezennium 1890 bis 190 17 600 000 Stück.

Eine von den anderen fetthaltigen Korperteilen getrennte Verarbeitung erfolgt bei der Fettgewinnung aus den Knochen der Schlachttiere Es findet dieses seinen Grund darin, daß diese neben Fett noc andere wertvolle Substanzen enthalten, deren Gewinnung die Ansammlung und Verarbeitung der Knochen erst rentabel macht. Ein Durchschnittszusammensetzung der tierischen Knochen ist etwa folgende:

Wasser = 11%, Fett = 10 bis 14%, Leimsubstanz = 25% Stickstoff = 3,8% und anorganische Bestandteile, Phosphate, 50% Der Trager des Fettes ist das Knochenmark, welches ca. 90% Fet enthalt

Je nachdem man das Fett aus den Knochen durch Auskochen und Dampfen oder durch Extraktion gewinnt, unterscheidet man „Naturknochenfett“ oder „Benzinknochenfett“. Das erstere, weil mehr aus frischen Knochen gewonnen, ist das wertvollere und in Farbe und Geruch weit bessere, jedoch geht bei dieser Gewinnungsart die Leimsubstanz verloren. Die Extraktionsfette sind mehr oder weniger stark gefärbt, und von schlechtem Geruch. Sie enthalten zudem in Folge der vor der Verarbeitung eingetretenen Fäulnis und Zersetzung große Mengen freier Fettsäuren und Kalkseifen. In der chemischen Zusammensetzung ähnelt es dem Talg, enthält aber mehr Olsaure wie dieser

Seine Konstanten sind die folgenden:

Spez. Gew. 0,914 bis 0,916 bei 15° C.

Erstarrungspunkt 15 bis 17° C; Schmelzpunkt 21 bis 22° C.

Verseifungspunkt 190,9, Jodzahl 46 bis 55,8.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 33 bis 41° C, Titer 38 bis 44° C

Naturknochenfett findet vielfach Verwendung in der Seifenindustrie, weniger das Benzinfett, da es den Methoden der Bleichung stark widersteht. Erst in neuester Zeit ist es gelungen, nach einem geheimgehaltenen Verfahren auch hierin technisch weiter zu kommen. Der größte Teil des produzierten Knochenfettes findet Aufnahme in der Stearinindustrie, wo es wegen der guten Kristallisierfähigkeit der gewonnenen Destillate fast unentbehrlich ist. Die weitere Verarbeitung der entfetteten Knochen auf Leim und Knochenmehl, Knochenkohle, Phosphor usw. bildet einen besonderen bedeutenden Industriezweig.

Das Pferdefett, auch Kammfett oder Abdeckereifett genannt, wird gleich wie der Talg durch Ausschmelzen der fetthaltigen Teile des Pferdes gewonnen. Als fettreichster Körperteil kommt dabei besonders der Pferdekamm in Betracht. Da die Verarbeitung aber nicht sehr sorgfältig geschieht, ist das Fett wesentlich unreiner als der Talg. Dasselbe ist gelb und ziemlich fest. Es enthält ca. ³/₄ feste

Glyceride und $^1/_4$ Olein Dem Fett haftet ein eigentumlich widerlicher süßlicher Geruch an, der besonders bei der Verarbeitung hervortritt.

Als Konstanten für das Pferdefett sind anzufuhren:

Spez. Gew. 0,9189 bei 15° C

Erstarrungspunkt 20 bis 23° C., Schmelzpunkt 34 bis 44° C.

Verseifungszahl 195 bis 197; Jodzahl 71 bis 86

Erstarrungspunkt der Fettsäuren 37,3 bis 37,7; Schmelzpunkt 42 bis 44° C

Verwendung findet das Kammfett vorwiegend in der Seifenindustrie.

An technischen animalischen Abfallfetten [1]), deren Gewinnung vorwiegend durch Extraktion erfolgt, waren noch anzufuhren das Leimfett, Lederfett, Fakalfett und Walkfett

Das in der Lederleimindustrie gewonnene Fett — Leimfett genannt — ahnelt in bezug auf seine Farbe und chemischen wie physikalischen Konstanten je nach der Gewinnung [2]) dem Naturknochenfett oder dem Benzinfett Es findet ausschließlich Verwendung in der Seifenindustrie, namentlich fur Textilseifen, weniger in der Stearinindustrie, da der Titer etwas niedriger ist wie der des Knochenfettes. Das Lederfett [3]), welches stets große Mengen an Unverseifbarem enthalt, findet nach erfolgter Reinigung durch Destillation Verwendung in der Seifenindustrie, Textilindustrie und der Fabrikation der Wagenschmieren Die Fettsauren haben durchschnittlich einen Titer von 30—32° C

Das Walkfett [4]) schwankt in seiner Zusammensetzung je nach der Qualität der beim Walken verwendeten Seife und der gewalkten Stoffe So liefern die Seifenwasser der Seidenwäschereien und derjenigen Wollwäschereien, die nur reine Wolle verarbeiten und meist nur reine Olivenseife verwenden, fast reine Fettsauren, welche ohne weiteres wieder zu Seife verarbeitet werden Die Walkwasser, die von der Walke von schlechteren Qualitaten Gewebe herstammen, enthalten größere Mengen Mineralole und Schmutz. Vor erneuter Verwendung erfolgt hier eine Reinigung durch Destillation. Das so erhaltene „Olein" wird als Wollol benutzt.

Fäkal- und Abwasserfette [5]) werden in Deutschland noch nicht in großeren Mengen gewonnen. Sie sind infolge hoher Gehalte an Unverseifbarem und Schmutz nicht direkt weiter zu verwenden. Die Destillation liefert zwar hellere Produkte, denen jedoch noch ein starker übler Geruch anhaftet, der einer allgemeineren Verwendung auch in der Seifenindustrie hinderud im Wege steht

1) Siehe Seite 11—14
2) Siehe Seite 11
3) Siehe Seite 12
4) Siehe Seite 12
5) Siehe Seite 13

2. Animalische Öle.

Bei den animalischen Ölen kann man unterscheiden zwischen den eigentlichen Tierölen — Knochenöl, Klauenöl und Eierölen, und den von den Seetieren stammenden Ölen — Fischöle, Leberöle und Trane. Erstere haben nur eine technisch untergeordnete Bedeutung

Man gewinnt das Knochenöl aus sauber gereinigten frischen Knochen durch Kochen mit Wasser. Es hat salbenartige Konsistenz und wird nach einer Bleichung und Neutralisation zum Schmieren feiner Maschinen verwendet. Eine gleiche Verwendung findet das Klauenöl, welches in gleicher Weise aus den Klauen der Rinder Hammel und Pferde gewonnen wird. Es ist ein hellgelbes, geruchloses Öl von angenehmem Geschmack, welches sehr schwer ranzig wird, eine Eigenschaft, die bei der Verwendung als Schmiermittel für Metalle von größter Wichtigkeit ist

Die Öle der Seetiere, oft allgemein Trane genannt, charakterisieren sich alle durch einen eigenartigen Fischgeruch und Fischgeschmack

Die durchschnittlichen chemischen und physikalischen Konstanten sind folgende·

Spez. Gewicht: 0,9155—0,930 bei 15° C

Erstarrungspunkt 0—10° C Verseifungszahl: 171—196, Jodzahl 167 (Lebertran), 127—141 (Robbentran);

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 18,4—24,3° C. (Lebertran), 15,5—15,9° C. (Robbentran)

Schmelzpunkt der Fettsäuren· 21—25° C (Lebertran), 22—23° C. (Robbentran).

Die genaue Unterscheidung der Trane voneinander ist zum Teil unmöglich, ihre Individualitäten sind nicht sehr ausgeprägte. Gegenüber den Fetten und Ölen jedoch zeigen sie wesentlich andere chemische Zusammensetzung. Während erstere ausschließlich aus Gemischen von Stearin-, Palmitin- und Ölsäure bestehen und infolgedessen niedrige Jodzahlen zeigen, enthalten die Trane nur geringe Mengen fester Fettsäuren Die flüssigen gehören den ungesättigten Reihen an, jedoch nicht der Ölsäure und ihren Homologen, sondern weniger gesättigten. Sie zeigen daher alle hohe Jodzahlen, gehören aber auch nicht zu der Gruppe der Linol- oder Linolensäure, weil die Trane nicht eintrocknen Es wird späteren Studien überlassen bleiben, hier mehr Aufklärung zu bringen. Auch über die Ursache des Fischgeruches gehen die Ansichten stark auseinander; man führt ihn einmal auf stickstoffhaltige Stoffe zurück, welche man Phonicine nennt, während von anderer Seite der Geruch aldehydartigen Körpern zugeschrieben wird, die durch Luftoxydation aus den Glyceriden selbst entstehen. Die wichtigsten Trane sind: Fischtrane = Heringstran, Sprottentran, Sardinentran, Sardellentran,

Menhadentran Lebertrane = Dorschlebertran, Seyfischtran, Haifischtran. Waltrane = Pottwaltran, Doglingstran, Walfischtran, Delphintran. Robbentran und Walroßtran

Die Fischtrane werden aus allen Korperteilen der in Frage stehenden Fische gewonnen, die Leberole aus den Fischlebern. Über die allgemeinen Gewinnungsmethoden durch Auskochen oder Extraktion wurde bereits fruher berichtet [1])

Das Menhadenol wird aus dem Fleisch des Menhadenfisches gewonnen, eines dem Hering ähnlichen Fisches, welcher vorwiegend an der Ostkuste der Vereinigten Staaten Amerikas vorkommt. Er enthält etwa 16% Öl. Hefter gibt die Menge der jährlich gefangenen Fische mit 400 000 Tonnen an. Der beim Abpressen der gekuhlten Öle erhaltene Rückstand führt den Namen Fischstearin oder Fischtalg.

Wie die meisten Trane findet das gelb bis dunkelbraun gefarbte Öl Verwendung in der Lederindustrie zum Fetten der Leder, in der Seifenfabrikation — hier weniger gern, weil die Seifen der Trane der Wäsche einen unangenehmen Geruch geben — in der Jutespinnerei und als Schmieröl.

Sardinen- und Sardellenol auch Japantran genannt, entstammt der Verarbeitung der Sardinen bzw Sardellen. Die Hauptproduktionslander sind Spanien und Japan, von wo es nicht wie die meisten Fette in Barrels, sondern Blechkanistern exportiert wird Der Sardinentran soll aus 14,3% Palmitinsaureglycerid, 85,7% Trijecocin bestehen Die Verwendungsarten sind die fur Trane allgemeinen.

Das Sprottenöl, aus der Sprotte gewonnen, ist von gelber bis brauner Farbe. Die Darstellung ist die übliche, d. h. sie besteht in einem Kochen der Fische, Pressen der gekochten Fischmasse, Absitzenlassen des Öles behufs Klarung und Entstearinisierung desselben. Hauptproduktionsland ist Belgien

Das Heringsöl, gewohnlich Japantran genannt, wird vorwiegend an der Kuste von Sachalin und Japan aus dem gemeinen Hering oder dem Astrachanhering gewonnen Es bildet ein gelbbraunes Öl.

An Leberolen wären zu erwähnen das Dorschleberol, allgemein „Lebertran" genannt Er wird gewonnen aus der Leber des Stockfisches oder Kabeljaus, vornehmlich in Norwegen und Neufundland, und der des Dorsches — Dorschlebertran Aus 100 kg Lebern werden 20—58 kg Öl gewonnen. Je nach der Qualitat ist das Öl hell bis braungelb. Der Gehalt an Eisen, Mangan, Calcium, Phosphorsäure, Chlor, Brom und Jod beträgt nur einige Huntertel Prozent; es kann auf diese die Heilwirkung der Lebertrane nicht gegrundet werden; wahrscheinlich ist sie lediglich auf die leichte Verdaulichkeit der Öle selbst zurückzuführen Um dem Lebertran als Medikament den spezi-

1) Siehe Seite 10/11

fischen Trangeschmack zu nehmen, hat man ihn mit Kohlensäure unter Druck gesättigt — Brauselebertran. — Ein anderes Präparat ist die Lebertran-Milch-Emulsion Außer dieser Verwendung der guten Sorten Lebertran, die vielfach mit anderen Tranen verfälscht werden, finden die dunkleren Sorten vorwiegend in der Lederindustrie und Seifenfabrikation Verwendung.

Robbentran wird aus dem Speck der Robben und der Walrosse durch Auskochen desselben erzeugt Er ist von wasserheller bis dunkelbrauner Farbe, dabei ziemlich dünnflüssig. Seine Verwendung ist die der anderen Trane. Das Gleiche gilt von dem aus dem Speck der verschiedenen Walarten gewonnenen Walfischtran. Ein grönländischer Wal soll durchschnittlich 90 Barrels Tran von je 142 l Inhalt liefern und die gesamte jährliche Produktion ca. 13 500 Tons betragen

Der Delphintran, welcher dem Speck des Delphins entstammt, ist deshalb noch besonders zu erwähnen, weil er beim Stehen in der Kälte Walrat[1]) ausscheidet Er kann so als Übergangsglied der tierischen Öle zu den Wachsarten angesehen werden. Das Gleiche gilt vom Meerschweintran, welcher größere Mengen eines flüssigen Wachses enthält.

3. Animalische Wachse.

Das wichtigste animalische Wachs ist das Bienenwachs, ein Verdauungsprodukt der Bienen, die es zum Aufbau ihrer Waben gebrauchen. Die Wachserzeugung geht dabei auf Kosten der Honigmenge vor sich; es sollen für jedes Kilo Wachs 10—14 kg weniger Honig geliefert werden Jeder Bienenstock enthält gewöhnlich drei Arten von Wachs, und zwar 1. honiggefüllte Waben, 2. leere Waben (Wachsrosen oder Windwachs) und 3. schlechte oder schwarze Wachsteile Die erstere Sorte ist die beste. Der in denselben enthaltene Honig wird zunächst durch Honigschleuder entfernt und es folgt sodann ein Ausschmelzen nach den auch für tierische Fette üblichen Methoden. Die Schmelzrückstände werden extrahiert. Die Läuterung des Rohwachses geschieht durch Umschmelzen auf Wasser oder dünnen Säuren, worauf das Wachs in Blechformen in dünne Platten gegossen wird. Es bildet so eine gelb bis rot gefärbte Masse vom spez Gewicht 0,959—0,975 bei 15° C. und einem Schmelzpunkt von 61—68° C. Der Erstarrungspunkt liegt bei 60—62° C. Das Wachs besteht aus einem Gemenge von Palmitinsäure-Myricyläther neben Melissinsäure, Myricylalkohol und Cerylalkohol. Bevor es in den Handel gebracht wird, erfolgt noch eine Bleichung, welche in einer Lichtbleiche oder einer chemischen Bleiche besteht. Die Methoden sind die allgemein bei Fetten und Ölen verwendeten. Durch den Bleichprozeß in eine helle, durchscheinende Masse umgewandelt,

1) Siehe Seite 45.

dient es zur Kerzenfabrikation meist fur rituelle Zwecke, ferner zur Erzeugung von Wachsfiguren und Blumen, sowie von Polier- und Appreturmassen usw

Der Walrat bildet den festen Anteil der in dem Oberschadel des Pottwals und in dem vom Kopfe bis zum Schwanze reichenden rohrenartigen Behalter sich befindenden Fettmasse, die pro Tier bis zu 1500 kg betragen kann. Er hat eine Dichte von 0,96, schmilzt bei 42—49° C und erstarrt bei 42—47° C Den Hauptbestandteil bildet der Palmitinsaure-Cethylather Mit Lauge raffiniert, dient er den gleichen Verwendungszwecken wie das Bienenwachs.

Das flussige animalische Wachs — das Walratol — wird aus der vorerwahnten Kopfhohlenmasse des Pottwales durch Ausfrieren und Abpressen gewonnen; es betragt ca 90% des Fettes Es zeigt ein spez. Gew. von 0,88—0,884 bei 15° C In chemischer Hinsicht ist es noch wenig untersucht. Das Walratol wird als Schmierol geschätzt

Das Wollwachs — weniger richtig Wollfett genannt — wird durch Waschen[1]) und Extraktion[1]) aus der Wolle der Schafe entfernt, die davon im Durchschnitt 30% des Wollgewichtes enthalt. Das Wollschweißfett ist ein Gemenge von Stoffen, welche als Sekrete der Haare und der diese ernahrenden Organe zu betrachten sind und vornehmlich aus Fettsaure-Cholesterinathern bestehen Das rohe Wollfett, wie es in den Handel kommt, bildet ein hellbraunes bis dunkelbraunes, unangenehm riechendes Fett, mit einem Gehalt von 10—40% freier Fettsauren, welche fast ausschließlich aus der zum Waschen der Schafwolle in den Wollwaschereien verwandten Seife herstammen Nach Entfernung dieser Fettsauren hinterbleibt das rohe neutrale Wollwachs, welches weiter gereinigt das Lanolin bildet.

	Konstanten des Wollfettes	Konstanten des Lanolins:
Spez. Gewicht	0,970	0,973
Schmelzpunkt	39—42° C	36—42,5° C
Verseifungszahl	82—130° C	98,3—102,4° C
Jodzahl	17—27	10,6—28,9
Schmelzpunkt der Fettsäuren	41,8° C	41,8° C.

Das gereinigte Wollfett wird in wasserfreiem Zustand als Lanolinum anhydricum, Adeps lanae, Alapurin usw, in wasserhaltiger Form als Lanolinum purissimum in den Handel gebracht und zu Crêmes, Salben, medizinischen und kosmetischen Waschmitteln verschiedener Art, sowie Streupulvern angewendet Seine Farbe ist — wasserfrei — hellgelb, wasserhaltig fast blendend weiß, seine Konsistenz im wasserfreien Zustande aus praktischen Grunden nicht zu weich. Durch Isolierung der einzelnen Bestandteile des Wollwachses, die teils wachsartig fest, teils olartig flüssig sind, lassen sich Produkte jeder beliebigen Konsistenz herstellen. Dabei wird von der Eigenschaft des Lanolins, die $2^1/_2$—3fache Menge Wasser aufzunehmen, wobei sich beide Stoffe leicht und schnell zu einer homogenen, teigartigen Masse

1) Siehe Seite 12/13

verreiben lassen, bei Herstellung der einzelnen medizinischen Präparate ausgiebigst Gebrauch gemacht. Der Hauptzweck, zu dem diese bereitet werden, ist der, die bei der menschlichen Haut an ihrer Oberfläche von der Natur produzierte eigentümliche fettartige Schicht künstlich zuzuführen. Außer dieser Verwendungsart des entsäuerten gereinigten Wollwachses werden noch große Mengen Rohwollfett der Destillation unterworfen, wobei sich minderwertige Fettsäuren, reich an Kohlenwasserstoffen, ergeben, die in der Technik Verwendung finden.

b) Aus dem Pflanzenreich.

1. Die vegetabilen Fette.

Die hierzu gehörigen Fette — welche teils den Namen Fett, teils den Namen Öl führen — sind bei normaler Temperatur teils talgartig fest, teils von weicher, butterartiger Konsistenz. Abhängig ist diese Eigenschaft von dem Gehalt der Fette an Glyceriden der Ölsäure und Linolsäure, welche neben Stearinsäure und Palmitinsäure den wesentlichen Bestandteil derselben bilden. Eine Ausnahme bilden das Kokosöl und Palmkernöl, welche große Mengen niederer Fettsäuren enthalten.

Das Palmöl wird aus dem Fruchtfleisch der Ölpalme gewonnen, deren Samenkerne das Palmkernöl liefern. Die tauben- bis hühnereigroßen Früchte bilden traubenförmige Fruchtstände, welche 1000—2000 Einzelfrüchte enthalten. Die Früchte ähneln unseren Pflaumen, bei denen das ölhaltige Fruchtfleisch den Palmkern umhüllt. Die Ausbeute an Öl beträgt 6—13%. Wie schon früher bemerkt, liegt die Palmölgewinnung noch vollständig in den Händen der Eingeborenen. Diese lassen zunächst die Früchte einige Tage in Haufen liegen, bis sich die Kerne leicht von dem Fruchtfleisch lösen. Durch Kneten oder Stampfen werden diese dann losgeschält. Das Fruchtfleisch wird darauf mit heißem Wasser behandelt, wobei sich das Öl oben absetzt. Es fehlt jedoch in neuester Zeit nicht an Bemühungen, diese Arbeit, bei der sehr viel Fett verloren geht, durch Handmaschinen zu ersetzen. Je nach der Herkunft ist das Palmöl rötlichbraun bis orangegelb gefärbt. Seine Konsistenz ist butterartig, es besitzt einen schwach veilchenartigen Geruch. Es enthält schon in frischem Zustand einen hohen Gehalt an freien Fettsäuren, gegen 12%, und zersetzt sich beim längeren Lagern fast vollständig in Glyzerin und Fettsäuren. Diese bestehen vorwiegend aus Palmitinsäure und Ölsäure. Die chemischen und physikalischen Konstanten sind folgende:

Spez. Gewicht: 0,921—0,924 bei 15° C
Schmelzpunkt: 27—42,5° C (je nach Alter und Herkunft).
Verseifungszahl: 196—202; Jodzahl: 51,5.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 35,9—45,5° C.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 47—50° C.

Die Palmölsorten erhalten meist ihren Namen nach der Erzeugunsstätte; so unterscheidet man Kongo-, Neu und Old Calabar, Gold Coast, Liberia- usw. Palmöl Sie unterscheiden sich zum Teil dadurch, daß sie sich nicht alle mit dem gleichen Erfolg bleichen lassen. Lagos- und Old Calabar-Palmöl läßt sich z B gut bleichen, Kongoöl aber nicht. Die Bleichung — Palmölbleiche — erfolgt mittels Hitze allein oder durch Einblasen von Luft oder mittels der Bichromatbleiche. Es resultiert ein weißes bis schwach gelb gefärbtes Fett, welches in der Seifenindustrie ausgedehnte Verwendung findet. Ganz bedeutend ist auch der Verbrauch an ungebleichtem Palmöl in der Stearinindustrie.

Das Palmkernöl, gemeinhin Kernöl genannt, wird aus den Samenkernen der Öl gebenden Palmenarten gewonnen, und zwar werden die Kerne in Europa gepreßt oder auch durch Lösungsmittel extrahiert. Die Ölausbeute aus den Kernen beträgt 40—45%, die Gewinnungsmethode ist die für die Ölsaaten allgemeine[1]). Die chemischen und physikalischen Konstanten sind die folgenden:

Spez. Gewicht: 0,952 bei 15° C; Erstarrungspunkt: 20,5° C.
Schmelzpunkt: 23—28° C, Verseifungszahl· 242—250, Jodzahl: 13—14.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren 20,5—25,5° C.
Schmelzpunkt der Fettsäuren. 25—28,5° C.

Die Farbe des Palmkernöls ist weiß; es hat einen angenehmen Geruch und nußartigen Geschmack. In seiner chemischen Zusammensetzung unterscheidet es sich, abgesehen von Kokosöl, von fast allen anderen Fetten und Ölen dadurch, daß es nur wenig Stearin-, Palmitin- und Ölsäure enthält, sondern vorwiegend Laurinsäure neben Capryl-, Caprin- und Myristinsäure Palmkernöl findet in ausgedehntem Maße Verwendung in der Seifenindustrie, da es stark schäumende Seifen liefert, ferner dient es auch zur Fabrikation von vegetabilischer Butter Hierbei wird auch ein Palmkern-Stearin und Olein erzeugt durch Demargarinierung

Das aus den Kernen der Kokosnuß gewonnene Kokosöl — Kokosnußbutter — ähnelt dem Palmkernöl in jeder Beziehung, wie auch aus den Konstanten ersichtlich·

Spez. Gewicht: 0,9115 bei 40° C.
Schmelzpunkt: 21—24° C, Erstarrungspunkt: 14—22° C.
Verseifungszahl· 246—260; Jodzahl: 8—9,5.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 22,5—25,2° C.
Schmelzpunkt der Fettsäuren 25—27° C.

Die Samenkerne der in fast allen tropischen Ländern vorkommenden Kokospalme — Kopra genannt — enthalten ca. 40—60% Fett, dessen Farbe rein weiß ist und angenehm schmeckt und riecht. Es wird aber leicht ranzig und erhält dadurch einen kratzenden Ge-

---

1) Siehe Seite 14 u. f.

schmack wie alle ranzigen Fette. Kokosöl wird in drei Sorten gehandelt und zwar als bestes das Kochinöl, erzeugt in Kochin an der Malabarküste, dann das Ceylonöl und drittens das Kopraöl. Kokosöl dient in großen Mengen als Speisefett unter den verschiedensten Namen wie z B. „Palmin“, „Vegetabile“, „Kunerol“, „Nucoline“, Vegetabilische Butter u a. m Diese Fette sind lediglich gut neutrales und von dem unangenehmen Geruch befreites Kokosöl. Die gegen diese Fette herrschenden Vorurteile verschwinden erfreulicherweise immer mehr, da die Fabrikate geeignet sind, die wesentlich teuerere Butter in vielen Fällen vollständig zu ersetzen. In der Seifenindustrie dient Kokosöl vornehmlich zur Erzeugung der sog kalt gerührten Toiletteseifen.

Kakaobutter wird aus den Kakaobohnen, den Samen des Kakaobaumes durch Auspressen erhalten. Die Menge des Fettes in den Bohnen schwankt zwischen 35—50%. Es ist von gelblich-weißer Farbe, angenehmem Geschmack und schokoladenähnlichem Geruch. Erhebliche Mengen an Stearin- und Palmitinsäure (60%) gegenüber 31% Ölsäure und 6% anderen flüssigen Fettsäuren bedingen seine Sprödigkeit Kakaobutter ist ein Nebenprodukt der Schokoladenfabrikation und dient andererseits zur Herstellung stark fetthaltiger Schokoladen. In Folge seines hohen Preises unterliegt es vielfach Verfälschungen mit anderen Fetten Da der Schmelzpunkt des Fettes nur etwas unter Körperwärme liegt, dient es vielfach zur Herstellung pharmazeutischer Präparate; ferner in der Zuckerbäckerei und Parfümerieindustrie zur Absorption der natürlichen Blumendüfte (Enfleurage)

Konstanten· Spez. Gewicht: 0,95—0,96 (15° C.).
Schmelzpunkt: 28—34° C , Erstarrungspunkt: 22—26° C
Verseifungszahl· 192—200; Jodzahl: 34—37.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 42—49° C.
Schmelzpunkt der Fettsäuren· 49—50° C.

Muskatbutter ist das Fett der Samen von Myristicon offizinalis, welche davon 38—40% enthalten Es ist besonders deshalb interessant, weil es 4—10% eines ätherischen Öles enthält und etwa 45% Trimyristin Es schmeckt und riecht stark nach Muskatnüssen. Seine Bedeutung für die Technik ist eine untergeordnete. Das Gleiche gilt vom Lorbeerfett, einem Öl von grüner Farbe und aromatischem Geruch und Geschmack. Es wird gewonnen aus dem Samen des Lorbeerbaumes durch Auskochen der zerkleinerten Beeren. Sein Hauptbestandteil ist Trilaurin. Lorbeerfett findet in der Tierheilkunde Verwendung, wie auch der Muskatbutter Heilwirkungen zukommen sollen.

An weiteren festen vegetabilen Fetten wären nur dem Namen nach zu erwähnen das Dikafett, der Mafuratalg, die Sheabutter, Mahuabutter oder Illipeöl, Mowrahbutter und Japantalg. Diese wie noch eine Reihe anderer hierher gehöriger Fette haben industriell

noch nicht die Bedeutung der ausführlicher besprochenen Fette, Palmöl, Palmkernöl und Kokosöl; bei der immer stärkeren Nachfrage und dem steigenden Bedarf an Fetten namentlich für die Speisefette und Seifenfabrikation steht jedoch zu erwarten, daß in absehbarer Zeit viele neue tropische Fette auch für Deutschlands Industrie erheblich an Bedeutung gewinnen werden.

Die größten Mengen an Fettmaterial liefern jedoch bislang die vegetabilen Öle, bei denen man unterscheidet zwischen trocknenden, halbtrocknenden und nichttrocknenden Ölen

2. Die vegetabilen Öle.

a) Trocknende Öle.

Leinöl wird aus den Samen des Flachses gewonnen Die Hauptproduktionsgebiete für den Samen sind Rußland, Indien, Argentinien und Nordamerika. Er enthält 35—40% Öl. Leinöl ist der Hauptrepräsentant der trocknenden Öle und wird in dieser Eigenschaft von keinem anderen Öl erreicht Diese Eigenschaft beruht auf dem hohen Gehalt des Leinöls an ungesättigten Fettsäuren, von denen etwa 90% als Linolsäure, Linolensäure und Isolinolensäure darin vorkommen Die Saat wird in Walzenmühlen zerkleinert, in Wärmepfannen auf etwa 70° erwärmt und dann gepreßt. Das so erhaltene Öl hat eine gelbliche Farbe Die Raffination erfolgt in der Regel mittels Lauge[1]).

Konstanten· Spez Gewicht 0,9315—0,9345 bei 15° C.
Erstarrungspunkt· —27° C., Schmelzpunkt —20° C
Verseifungszahl. 192—195; Jodzahl: 171—201
Erstarrungspunkt der Fettsäuren. 19,4—20,6° C.
Schmelzpunkt der Fettsäuren. 17—21° C

Die hauptsächlichste Verwendung des Leinöls liegt in seiner leichten Oxydierbarkeit, wovon in der Firnisölfabrikation Gebrauch gemacht wird, ferner kommt es für Farben, Lacke und Linoleumfabrikation in Betracht. In geringeren Mengen dient es auch als Speiseöl. Leinöl wird ferner in großen Mengen zur Schmierseifenfabrikation benutzt zur Erzeugung der transparenten Sorten Leinöl unterliegt sehr starken Preisschwankungen, weshalb es in Zeiten der Hochkonjunktur vielfach Verfälschungen ausgesetzt ist Am nächsten in den Eigenschaften kommen ihm Hanföl, Mohnöl und das Holzöl

Das am schnellsten trocknende Öl ist das chinesische Holzöl oder Tungöl, jedoch vermag es dieserhalb das Leinöl doch nicht zu ersetzen. In China und Japan, wo es in großen Mengen gewonnen wird, dient es als ein natürlicher Holzfirnis. Das Holzöl wird erzeugt aus dem Samen des Ölbaumes — Aleurites cordata, welcher in China und Japan wächst Die Samen enthalten bis 55% Öl Es ist ein hellgelbes Öl von unangenehmen Geschmack und

1) Siehe Seite 29.

Geruch Ein weiteres trocknendes Öl ist das Hanföl, welches aus dem Samen des Hanfs erhalten wird. Es ist von hellgrüner bis grünlichgelber Farbe, seine Jodzahl 148—157. Es findet als Malerfarbe Verwendung, sowie in der Schmierseifenfabrikation und Öllackerzeugung. Wichtiger wie dieses ist das aus den Mohnsamen durch Auspressen gewonnene Mohnöl, wobei die Ausbeute 45—50% vom Samen beträgt. Es ist von heller bis goldgelber Farbe und angenehmem Geschmack und besteht zu etwa 90% aus Linolensäure, Linolsäure und Ölsäure. Die besseren Sorten dienen als Speiseöl und zur Bereitung weißer Farben, zudem wird es vielfach zur Verfälschung von Olivenöl benutzt. Die schlechteren Sorten gelangen in die Seifenindustrie

Konstanten Spez Gewicht 0,924—0,927
Erstarrungspunkt —18° C ; Schmelzpunkt: —22° C.
Verseifungszahl 192—197; Jodzahl. 132—157.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren. 16,5° C
Schmelzpunkt der Fettsäuren 20—21° C.

Das Sonnenblumenöl wird aus den Sonnenblumenfrüchten gewonnen, welche davon 28—35% enthalten; es ist von hellgelber Farbe, angenehmem Geruch und mildem Geschmack. Es gehört zu den langsamer trocknenden Ölen, Jodzahl 133 Das Hauptproduktionsland ist Rußland wo es als Speiseöl Verwendung findet. Geringere Sorten dienen zur Seifenfabrikation

b) Halbtrocknende oder schwachtrocknende Öle.

Das technisch wichtigste halbtrocknende Öl ist das Kottonöl oder Baumwollsamenöl, welches aus dem Samen der Baumwollstaude durch Pressung gewonnen wird. Das Extraktionsverfahren ist auf diese Saat noch nicht angewendet worden und zwar wohl deshalb, weil durch das Lösungsmittel ganz erhebliche Mengen an Harzen und Wachsen, welche die ungeschälte Saat in größeren Mengen enthält, mit in das Fett gelangen würden. Die Hauptproduktionsländer für die Saat sind Nordamerika, Ägypten und Indien. Zur Verarbeitung gelangt dieselbe in allen Kulturstaaten in großen Mengen. Einzelne Fabriken verarbeiten bei uns täglich 40 000 kg und mehr. In historischer Hinsicht ist zu bemerken, daß Kottonöl aus der Baumwollsaat erst seit den 60er Jahren vorigen Jahrhunderts gewonnen wird, während bis dahin die Saat als lästiges Produkt der Baumwollgewinnung verbrannt und als Dünger verwendet wurde. Der jährliche Anfall an Saat ist dabei so groß, daß auch heute noch nur etwa 60% des Samens auf Öl verarbeitet werden. Die Vorarbeiten der Pressung sind je nach der Saat verschieden. Die amerikanische Saat wird durchweg vorher geschält, die indische und ägyptische nicht. Ersteres Verfahren — namentlich in Amerika ausgeübt — liefert ein reineres Rohöl wie es das Verfahren der Verarbeitung ungeschälter Saat in Europa liefert Dem amerikanischen Kottonöl wird daher namentlich

in der Seifenindustrie ein höherer Wert beigelegt wie dem englischen und deutschen Öl. Das rohe Öl ist grünlich-schwarz und enthält größere Mengen färbender Harze, welche durch Raffination entfernt werden müssen Diese erfolgt durchweg mittels Lauge, wobei die freien Fettsäuren nebst den färbenden Substanzen in den Laugenniederschlag gehen Den Raffinationsrückstand bezeichnet man als Soapstock, er wird mit Säure zerlegt und durch Destillation gereinigt. Das raffinierte Öl ist farblos bis hellgelb und von angnehmem Geschmack Die Konstanten sind folgende

Spez Gewicht: 0,9222 bei 15° C.
Schmelzpunkt 3—4° C.
Verseifungszahl: 193—195.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren. 32—35° C
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 35—38° C.

Dieser sehr hohe Schmelzpunkt der Fettsäuren unterscheidet das Kottonöl wesentlich von allen anderen Ölen Es scheidet schon bei 10—11° C Stearin ab und wird bei 0° C. bereits fest Bei dem Speisekottonöl unterscheidet man Winteröl und Sommeröl, wobei ersterem durch Demargarinierung — d i Abkühlen und Abpressen — die festeren Bestandteile entzogen sind. Diese festen Fette, in Kottonöl zu ca. 22—23% enthalten, bestehen vorwiegend aus Palmitin, während die flüssigen Bestandteile — 68—78% — Ölsäure und Linolsäure Glyceride sind Das bei der Fabrikation des Winteröls Abgepreßte bildet unter dem Namen „Kottonstearin" einen besonderen Handelsartikel, welcher bei der Margarinefabrikation gern Verwendung findet.

Die bei weitem größte Menge allen Kottonöls dient in verschiedener Form zu Speisezwecken, vielfach auch an Stelle des Olivenöls z. B. bei der Fischkonservierung.

Untergeordnet dem gegenüber ist der Bedarf an diesem Öl in der Seifenindustrie, wobei, wie bereits bemerkt, das amerikanische Öl bevorzugt wird, weil es eine weiße Seife gibt Von technischen Verwendungsarten wäre ferner noch zu erwähnen die Verwertung als Brennöl, Schmieröl und in der Faktisfabrikation.

Das S e s a m ö l wird aus dem Samen des Sesams gewonnen Nach dem Ursprung der Samen unterscheidet man im Handel indische, afrikanische und levantische Saat; sie enthält 47—56% Öl. Das kalt gepreßte Öl ist hellgelb, von mildem Geschmack, geruchlos und gut haltbar. Warm gepreßtes Öl ist dunkler und von etwas scharfem Geschmack. Es besteht aus den Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure und Linolsäure.

K o n s t a n t e n: Spez Gewicht: 0,9218—0,924
Schmelzpunkt: —3° C.
Erstarrungspunkt: —5° C.
Verseifungszahl: 188—193; Jodzahl. 102—106.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 20—25° C.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 25—30° C.

Die Jodzahl stellt das Sesamöl mit dem Kottonol in eine Gruppe, es unterscheidet sich aber von diesem durch den niedrigen Schmelzpunkt seiner Fettsauren. Die Verwendungszwecke sind die gleichen, wobei zu bemerken, daß die feinsten Sorten Sesamol höher geschätzt werden als bestes Olivenol[1]).

M a i s o l wird aus den Keimen des Maiskornes gewonnen, deren Entfernung aus dem Korn vor der Mahlung zu Maismehl nötig ist, um haltbares Mehl zu erhalten. Die Trennung geschieht in der Weise, daß man das Korn zunachst zwischen zwei horizontal laufenden Mühlsteinen schrotet und hierauf die Keime in besonderen Apparaten von den mehlhaltigen Teilen trennt Die so isolierten Keime werden weiter zerkleinert und entweder durch Pressung oder durch Extraktion auf Öl verarbeitet Die Maisolfabrikation bildet so einen Nebenbetrieb der Maismehl- bezw. Starkefabriken. Das gepreßte Öl ist goldgelb und ziemlich dickflussig und hat einen schwachen an Getreide erinnernden Geruch und Geschmack. Das extrahierte Öl ist rotbraun gefarbt Neben geringen Mengen Stearinsaure sind im Maisöl vorwiegend enthalten die Ölsaure und Linol- bzw Linolensäure. Seine Jodzahl ist 120, der Erstarrungspunkt der Fettsäuren 14—16° C.; der des Neutralfettes unter —15° C. Gegenuber anderen reinen Ölen hat es einen hohen Gehalt an Unverseifbarem (2%) Mit Natronlauge raffiniert dient es als Speiseol, sonst findet es Aufnahme in der Seifenindustrie Maisöl gehort zu den Ölen, deren Produktion in den letzten Jahren ganz erheblich zugenommen hat, besonders in Amerika, von wo es nach Deutschland als amerikanisches Maisol gelangt.

Ein weiteres Öl, welches erst in neuester Zeit in größeren Mengen eingefuhrt und in England bereits selbst gewonnen wird, ist das S o j a b o h n e n o l Es wird in China und Japan aus einer bohnenartigen Frucht bzw. dem Samen eines Schmetterlingsblüters — Soja hispida — gewonnen und dort zu Speisezwecken verwendet Das Sojabohnenöl ist von gelblich-weißer Farbe und angenehmem Geschmack. Es besteht aus etwa 12% festen Fettsäuren und aus Ölsäure und Linolsäure als flussigen Anteilen In Deutschland findet es seit einigen Jahren in der Seifenindustrie immer mehr Beachtung sowohl zur Fabrikation von Kernseifen wie auch in der Schmierseifenfabrikation.

L e i n d o t t e r o l, oder auch kurz Dotteröl genannt, ist das Öl des Samens der Lein- oder Flachsdotterpflanze, welche in Süddeutschland, den Balkanstaaten, Holland und Rußland angebaut wird. Es wird gewonnen durch Pressung in der Kälte und Wärme. Das Öl ist goldgelb und besteht vorwiegend aus Linolsäure, Ölsäure, Palmitinsäure und Erucasäure.

1) Große Mengen Sesamöl gehen auch in die Margarine-Fabriken, da das deutsche Margarine-Gesetz einen Zusatz von 10% Sesamöl vorschreibt, um die Margarine auf Grund der Sesamöl-Furfurolprobe stets erkennen zu können

Konstanten: Spez. Gewicht. 0,92—0,926 bei 15° C
Erstarrungspunkt. —18° C.
Verseifungszahl. 188; Jodzahl 135—142%.
Erstarrungspunkt der Fettsauren: 13—14° C.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 18—20° C

Das Leindotteröl, auch deutsches Sesamöl genannt, wird in den besten Sorten als Speiseöl verwendet; die Hauptmenge dient zur Seifenfabrikation und auch als Brennöl.

Die Rüböle werden aus dem Samen verschiedener zur Familie der Cruciferen gehörigen Brassicaarten gepreßt Die Produkte werden meist sämtlich als Rüböl bezeichnet, man unterscheidet aber auch zwischen Rüböl, Rübsenöl und Rapsöl sowie Kohlsaatöl und Kolzaöl. Die Saat enthält 33—43% Öl, aus welcher nach vorausgegangener Mahlung dasselbe meist durch Pressung, weniger durch Extraktion mit Petroläther gewonnen wird. Das rohe Rüböl hat eine dunkle Farbe und wird mittels Schwefelsäure[1]) raffiniert In dieser Form ist es hellgelb, von einem charakteristischen Geruch und herbem Geschmack Seiner chemischen Zusammensetzung nach besteht es hauptsächlich aus den Glyceriden der Ölsaure, Stearinsaure und Erucasäure. Der Phytostearingehalt ist 0,5—1%. Die Konstanten für das Öl sind folgende:

Spez. Gewicht. 0,914—917.
Schmelzpunkt: —7° C.
Erstarrungspunkt. —6° C.
Verseifungszahl: 170—180; Jodzahl 95—100
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 17—18° C
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 16—20° C.

Die Rüböle werden vielfach mit billigeren Ölen[2]) wie Leinöl, Hanföl, Mohnöl, Tran, Harzöl usw verfälscht. In raffiniertem Zustand dienen sie in erster Linie als Brennöl und Schmiermaterial, aber auch zur Herstellung von Seifen, als Speiseöl, als Wollspicköl, zur Faktisfabrikation usw.

Von den halbtrocknenden Ölen wären hier ferner noch kurz zu erwähnen das Reisöl, Kürbiskernöl und Buchenkernöl, welch letzteres aus den Früchten der Rotbuche gewonnen wird Es ist ein hellgelb gefärbtes Öl von angenehmem Geschmack, welches als Speiseöl und Brennöl dient.

c) Nichttrocknende Öle.

Von den nichttrocknenden Ölen wäre zunächst zu erwähnen das Olivenöl und Olivenkernöl. Ersteres wird aus dem Fruchtfleisch der Früchte des Olivenbaumes hergestellt. Die in den Früchten enthaltene Menge Öl beträgt 40—60%. Die Olivenkultur wird namentlich im südlichen Europa, Italien und Spanien, in sehr

1) Siehe Seite 29.
2) Je nach der Konjunktur.

großem Maßstab betrieben Aber auch in Amerika, z B. Kalifornien, ist die Olivenzucht eine sehr bedeutende Die in den großeren Betrieben aus dem Fruchtfleisch abgesonderten Kerne liefern für sich verarbeitet das Olivenkernöl. Die Qualitat des Olivenols hangt ab von der Qualitat der Fruchte und der Gewinnungsmethode Das beste Öl ist das Jungfernol, das beste Speiseol. Es geht im Handel unter dem Namen Provencerol, „Aixer-Öl“. Es wird erhalten bei der Verarbeitung von mit der Hand gepfluckten ausgesuchten Fruchten Tournantol ist ein aus vergorenen Oliven dargestelltes Produkt, welches viel freie Fettsäure enthält und in der Turkischrotolfarberei gern in Benutzung genommen wird Die Farbe des reinen Olivenöls schwankt zwischen farblos und goldgelb; der Geschmack ist mild und angenehm. Das Öl enthalt ca 28% feste Glyceride, vornehmlich Palmitinsaure, wahrend die restlichen 72% flussiger Glyceride als Fettsauren die Ölsäure und Linolsäure enthalten. Die Konstanten sind folgende:

Spez. Gewicht 0,916 bis 0,918 bei 15° C
Erstarrungspunkt —6—+2° C
Verseifungszahl 185 bis 196, Jodzahl 79 bis 88%.
Erstarrungspunkt der Fettsauren 17,2 bis 26,4° C.
Schmelzpunkt der Fettsauren 24 bis 27° C.

Der nach zwei- bis dreimaligem Pressen verbleibende Brei — Sanza — enthält noch 10 bis 20% Fett, welches der Masse durch Extraktion mittels Schwefelkohlenstoff entzogen wird. Dieser lost neben dem Fett auch noch andere Substanzen, namentlich Chlorophyll, welches den extrahierten Fetten eine grune Farbe gibt. Das extrahierte Olivenol heißt Sulfuröl, es ist reicher an festen Glyceriden als das Olivenol und enthalt Schwefel. Was die Verwendung des Olivenols anbelangt, so wurde bereits darauf hingewiesen, daß die besten Sorten ausschließlich als Speiseole dienen. Es unterliegt hier vielfach Verfalschungen mit Erdnuß-, Sesam-, Kottonöl usw. Die Öle zweiter und dritter Pressung finden bestens Verwendung als Schmiermittel fur feinere Maschinenteile, ferner als Brennöl, Wollspicköl, zur Turkischrotölerzeugung und in der Seifenfabrikation. In letzterer wird aus dem Sulfurol eine grune Marseillerseife für Textilzwecke hergestellt. Ein dem Sulfuröl ähnliches Öl wird aus den Olivenkernen durch Auspressen oder Extrahieren gewonnen. In chemischer und physikalischer Hinsicht ähnelt es dem Olivenol fast vollständig Die aus den Olivenkernen erhaltene Ölmenge ist gegenüber der aus dem Fruchtfleisch gewonnenen recht gering, sie soll nur etwa 2,5% betragen. Wo die Ölfrucht mit den Kernen verpreßt wird, findet sich ein Teil des Öles naturgemäß im Olivenöl

Erdnußöl-Arachisöl — wird aus den Früchten der Erdnußpflanze — Erdnusse genannt — gewonnen. Die Pflanze wird besonders an der Westkuste von Afrika, in Indien, Nordamerika und Sudeuropa kultiviert. Die enthülsten und von der inneren rotbraunen

Haut befreiten Kerne von Haselnußgröße, werden nach dem Mahlen ausgepreßt. Der Ölgehalt schwankt zwischen 35—50%. Das erste kalt gepreßte Öl ist fast farblos und von angenehmem Geschmack; die zweite kalte Pressung liefert etwas dunkleres Öl und die dritte warme Pressung ergibt nur technisch verwertbare Produkte von rötlichbrauner Farbe. Die Konstanten sind folgende

Spez Gewicht: 0,917—0,921 bei 15° C
Erstarrungspunkt: — 3° C
Verseifungszahl: 190—196; Jodzahl. 85—100
Erstarrungspunkt der Fettsäuren 29,2° C
Schmelzpunkt der Fettsäuren· 27—32° C.

Das Erdnußöl besteht aus den Glyceriden der Ölsäure, Leinolsäure, Lignocerinsäure und Arachinsäure Die Bestimmung der letzteren dient zum Nachweis des Erdnußöles, welches vielfach mit Mohnöl, Sesamöl, Kottonöl usw. verschnitten wird Erdnußöl erster und zweiter Pressung dient als Speiseöl und Brennöl, das warm gepreßte oder extrahierte zur Seifenfabrikation.

Ein in seiner chemischen Zusammensetzung von den anderen vegetabilen Ölen stark abweichendes Öl ist das Rizinusöl, welches sich durch die große Menge von Glyceriden hydroxylierter Fettsäuren auszeichnet. Hierauf ist auch seine leichte Löslichkeit in Alkohol zurückzuführen, welche Eigenschaften die anderen Fette und Öle nicht zeigen. Es wird gewonnen aus dem Samen der Rizinusstaude, die 45—55% Öl enthalten. Die Pflanze wird besonders in Ostindien, Java, Nordamerika und Südeuropa gezogen. Gewonnen wird das Öl sowohl durch Pressung, wie auch durch Extraktion Konstanten:

Spez. Gewicht: 0,960—0,968 bei 15° C
Erstarrungspunkt· —10—18° C.
Verseifungszahl: 183—186; Jodzahl· 83—86.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren. 3° C
Schmelzpunkt der Fettsäuren. 13° C.

Besonders bemerkenswert ist die hohe Dichte, womit eine große Viskosität verbunden ist Rizinusöl ist in Benzin zudem unlöslich, hingegen löslich in Eisessig. Es besteht hauptsächlich aus den Glyceriden der Rizinusölsäure. Mit konz. Schwefelsäure bildet es eine Sulfosäure — Türkischrotöl. — Das kalt gepreßte Öl ist fast ganz geruchlos, schmeckt anfangs milde, dann kratzend. Unangenehm empfunden wird beim Genuß die Dickflüssigkeit des Öles, welche ein recht unangenehmes Gefühl erzeugt. Beim Erhitzen auf ca 270° C. zersetzt sich das Rizinusöl unter Akroleinentwicklung in Önanthol und Önanthsäure, welche überdestillieren. Der Rückstand besteht aus den Glyceriden der zweibasischen Triundezylensäure Die Verwendung des Rizinusöles ist eine recht vielseitige. Es dient in der Medizin als Purgiermittel, in der Technik werden seine Eigenschaften als Schmieröl geschätzt. Der Textilindustrie dient es als Türkischrotöl in der Färberei, als Seife mit Olein und Wasser gemischt als Wollspickmittel

In der Seifenindustrie ist seine Verwendung eine beschrankte, da die Rizinusolseifen nur wenig schaumen und weich sind. Die Seifen sind transparent und dissoziieren im Wasser nicht Das in dem Rizinussamen enthaltene giftige Rizin gelangt nicht ins Öl, sondern verbleibt in den Preßkuchen, es unterscheidet sich in dieser Hinsicht von dem aus den Samen der Teestaude gewonnenen Teesamenol, welches aus der Saat ein der Gesundheit schadliches Saponin mit aufnimmt Der Rizinussamen enthalt ferner ein fettspaltendes Ferment, von dem bei der technischen Spaltung der Fette ausgiebigst Gebrauch gemacht wird [1])

In technischer Hinsicht ist auch das *Kolophonium*, welches gleichwie die Fettsauren Seifen zu bilden vermag, mit unter die Fette zu rechnen, obgleich es chemisch eher zu den aromatischen Verbindungen zu zahlen ist. Es wird gewonnen aus dem Fichtenharz durch trockene Destillation. Hierbei destillieren Wasser und Terpentinol uber und es verbleibt in der Retorte ein klar schmelzender Rückstand, welcher in der Kälte zu einer sproden, glasglanzenden Masse mit muscheligem Bruch erstarrt. Die Farbe schwankt zwischen hellgelb und dunkelbraun Je nach der Herkunft unterscheidet man franzosisches und amerikanisches Harz; ersteres ist das hellere und wertvollere Seine Konstanten sind folgende.

Spez. Gewicht: 1,045—1,108,
Verseifungszahl: 167—194; (Saurezahl = 146—170),
Jodzahl· 100—120.

Es wird bei 70° C. weich, in kochendem Wasser halbflussig In seinem Verhalten zeigt es viele Ähnlichkeiten mit den Fettsauren Es ist wie diese loslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff usw; in Petrolather ist es nur zum großten Teil löslich. Kolophonium macht aber auf Papier keinen Fettfleck. Die Hauptbestandteile des Harzes sind die Abietinsaure (Sylvinsaure) und Pimarsaure Die Konstitution dieser Sauren ist noch nicht vollig geklart. Bei der Destillation mit Zinkstaub geben sie aromatische Kohlenwasserstoffe, beim Schmelzen mit Kali Dioxy- und Trioxybenzole. Die Seifen des Kolophoniums nennt man Resinate

Verwendung findet das Harz als billiges Rohmaterial in großen Mengen in der Seifenindustrie, ferner liefert es, der Destillation unterworfen, das Harzöl und findet Verwendung in der Lack- und Firnißfabrikation, sowie in der Papierindustrie.

Von den *vegetabilen Wachsarten* ist das *Karnaubawachs* das technisch wichtigste. Es wird gewonnen von den Blättern der vornehmlich in Brasilien heimischen Wachspalme, welche in einem bestimmten Wachstumsstadium mit einem wachsartigen Überzug behaftet sind. Nach dem Trocknen der Blätter wird dieser durch Klopfen und Bürsten der Blätter entfernt. Das so gewonnene

1) Weiteres hierüber siehe unter Fettspaltung Kapitel Glyzerin.

Wachspulver wird durch Schmelzen auf Wasser geläutert. Das rohe Karnaubawachs ist schmutzig grünlich oder gelblich, sehr hart und brüchig. Es besteht vornehmlich aus Cerotinsäure-Myricylester. Es schmilzt bei 83—85° C, hat eine Verseifungszahl von 80—95 und eine Jodzahl von 10. Das spez. Gewicht ist 0,99—0,999. Es wird zur Kerzen- und Wachsfirnisfabrikation verwendet, ferner für bessere Sorten Siegellack und zur Fabrikation von Phonographenwalzen. Kurz zu erwähnen wären noch das Flachswachs, Baumwollwachs und Schellackwachs. Die beiden ersteren befinden sich in der Flachs- bzw. Baumwollfaser in Mengen von 0,1—1%. Das Schellackwachs wird beim Lösen des Körnerlacks in Alkohol als unlösliche Abscheidung erhalten. Es bildet eine gelbbraune Masse, welche bei 85—90° C schmilzt. Die Ausbeute beträgt auch hier nur 0,5—1%. Als Fettsäuren sind Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure darin enthalten, als Alkohole Cerylalkohol und Myricylalkohol. In Verbindung mit Bienenwachs soll es zu Schuhmacher- und Sattlerwachspräparaten verwendet werden.

Nachfolgend einige statistische Zahlen[1]) über **Produktion an Ölsaaten, Fetten und Ölen, deren Export und Import** nebst entsprechenden Werten im Deutschen Reich in den Jahren 1907 und 1908.

Warengattung	Länder der Herkunft und Bestimmung	1907		1908	
		Tonnen	1000 M	Tonnen	1000 M.
Baumwollsamen	Einfuhr insgesamt	40 489	5817	52 528	7530
	Ägypten	25 530	3830	36 225	5253
	Verein. Staaten v. Amerika	12 003	1620	15 514	2172
	Ausfuhr insgesamt	6	1	28	4
Kakaobutter	Einfuhr insgesamt	24	75	11	27
	Ausfuhr insgesamt	2080	6449	1849	4624
	Niederlande	589	1826	476	1190
	Österreich-Ungarn	178	552	254	635
	Schweiz	626	1940	321	803
	Verein. Staaten v. Amerika	236	732	307	768
Leinsaat	Einfuhr insgesamt	439 860	97 874	468 422	101 229
	Rußland	28 882	6354	48 546	10 441
	Brit. Indien	47 618	11 190	7678	1843
	Argentinien	334 170	73 517	392 861	84 465
	Verein. Staaten v. Amerika	22 079	5122	15 673	3605
	Ausfuhr insgesamt	5931	1367	8387	1806
Ölsäure	Einfuhr insgesamt	16 039	6996	15 453	5485
	Belgien	6774	2988	6012	2095
	Frankreich	2110	895	3412	1227
	Italien	1253	552	1523	524
	Niederlande	1992	877	1858	648
	Verein. Staaten v. Amerika	3294	1398	2245	838
	Ausfuhr insgesamt	254	124	390	191

1) Aus Statistisches Jahrbuch für das Deutsche Reich 1909.

Warengattung	Länder der Herkunft und Bestimmung	1907 Tonnen	1907 1000 M.	1908 Tonnen	1908 1000 M.
Oleomargarine	Einfuhr insgesamt	31 530	30 047	23 199	24 768
	Frankreich	2020	1781	3278	3114
	Verein Staaten v Amerika	28 746	27 596	17 706	19 470
	Ausfuhr	—	—	—	—
Schweineschmalz	Einfuhr insgesamt	104 805	94 267	108 702	98 964
	Danemark	1597	1482	2418	2249
	Niederlande	689	642	704	655
	Serbien	981	863	667	593
	Verein Staaten v. Amerika	101 302	91 071	104 696	95 273
	Ausfuhr insgesamt	37	37	44	48
Sesam	Einfuhr insgesamt	66 825	20 492	72 969	25 271
	Turkei und Asien	3312	1209	1203	493
	Brit Indien	58 118	17 436	26 216	8913
	China	4751	1639	43 385	15 185
	Ausfuhr insgesamt	3	1	11	4
Ölkuchen	Einfuhr insgesamt	713 776	94 288	664 059	85880
	Belgien	12 746	1733	13 812	1830
	Danemark	6243	874	7161	967
	Frankreich	48 794	6709	45 419	5904
	Großbritannien	15 567	2024	10 785	1402
	Niederlande	23 645	3310	18 918	2649
	Österreich-Ungarn	39 391	5318	46 137	5098
	Rußland	216 337	27 118	218 697	25 245
	Spanien	9590	1266	9901	1312
	Brit. Indien	28 896	3785	33 919	4545
	Ceylon	6003	840	6784	950
	Argentinien	5370	698	6407	785
	Verein Staaten v Amerika	284 325	38 384	228 867	32 041
	Ausfuhr insgesamt	179 711	23 798	188 175	25 255
	Danemark	48 907	6113	46 222	5824
	Großbritannien	35 005	4551	35 408	4780
	Niederlande	48 393	6533	63 106	8835
	Norwegen	4240	594	4258	596
	Österreich-Ungarn	3634	509	4790	671
	Schweden	27 197	3808	22 386	2910
	Schweiz	7168	968	6969	934
Talg (Rinder und Hammel)	Einfuhr insgesamt	21 664	13 648	16 356	9486
	Frankreich	2168	1366	2068	1199
	Großbritannien	5307	3343	3318	1924
	Argentinien	2710	1708	3253	1887
	Verein Staaten v. Amerika	7090	4467	4506	2614
	Austral Bund	2558	1611	1869	1084
	Ausfuhr insgesamt	443	288	664	398
Tran	Einfuhr insgesamt	20 381	7662	18 005	6474
	Großbritannien	3469	1382	3342	1278
	Norwegen	8062	3535	8315	3331
	Japan	5638	1524	4659	1258
	Ausfuhr insgesamt	221	93	182	77
Erdnusse	Einfuhr insgesamt	25 050	6081	23 619	5972
	Brit. Westafrika	2676	616	4381	1051
	Franz Westafrika	9385	1971	10 085	2390
	Brit. Indien	8485	2106	2319	568

Warengattung	Länder der Herkunft und Bestimmung	1907		1908	
		Tonnen	1000 M	Tonnen	1000 M
Erdnüsse	Ausfuhr insgesamt	208	69	21	6
Insektenwachs	Einfuhr insgesamt	1835	4928	1804	4755
	Deutsch-Ostafrika	275	722	236	601
	Ausfuhr insgesamt	580	1566	428	1133
	Eur. Rußland	533	1439	378	1002
Knochenfett	Einfuhr insgesamt	4587	1815	2813	1125
	Ausfuhr insgesamt	8882	3109	10 586	4764
	Österreich-Ungarn	2710	951	3832	1724
	Verein. Staaten v. Amerika	4277	1497	4000	1800
Kopra	Einfuhr insgesamt	49 785	23 491	83 669	30 203
	Brit. Indien	5804	3076	12 947	5017
	Brit. Malakka	2309	1108	4062	1422
	Ceylon	7180	3590	9888	3659
	Nied. Indien	28 844	13 124	52 573	18 663
	Samoa-Inseln	1931	886	2628	907
	Ausfuhr insgesamt	1343	618	1018	367
Mohn und Sonnen-	Einfuhr insgesamt	36 268	11 647	22 761	7617
blumensamen	Eur. Rußland	2744	1537	3488	1360
	Brit. Indien	31 257	9221	16 632	5322
	Ausfuhr insgesamt	98	64	27	16
Premier jus	Einfuhr insgesamt	5951	5653	5613	5389
	Großbritannien	2028	1927	1462	1404
	Verein. Staaten v. Amerika	3074	2920	2987	2868
	Ausfuhr insgesamt	20	19	98	94
Baumöl	Einfuhr insgesamt	4858	3701	5798	5062
	Frankreich	1830	1542	1853	1853
	Italien	1593	1174	2057	1942
	Ausfuhr insgesamt	708	531	755	604
Kottonöl	Einfuhr insgesamt	52 771	27 510	44 069	18 127
	Großbritannien	9409	4401	8533	3214
	Verein. Staaten v. Amerika	43 218	23 040	35 375	14 849
	Ausfuhr insgesamt	—	—	—	—
Kokosnußöl (Shea-	Einfuhr insgesamt	4252	2636	5419	2552
butter u. andere	Belgien	1852	1196	2396	1129
pflanz. Talge)	Ceylon	1103	680	1618	738
	Ausfuhr insgesamt	3957	3126	6806	4220
	Österreich-Ungarn	2161	1707	5032	3120
Palmöl	Einfuhr insgesamt	13 008	6310	9543	3797
	Brit. Westafrika	11 162	5450	8610	3444
	Ausfuhr insgesamt	60	42	47	25
Palmkernöl	Einfuhr insgesamt	113	63	62	32
	Ausfuhr insgesamt	28 890	19 645	29 075	14 828
	Großbritannien	10 090	6861	6740	3437
	Österreich-Ungarn	6994	4756	9825	5011
	Schweiz	2060	1401	1377	702
	Verein. Staaten v. Amerika	6248	4248	7630	3891
Palmkerne	Einfuhr insgesamt	168 407	55 390	180 685	46 146
	Brit. Westafrika	159 732	52 712	168 452	42 955
	Kamerun	3400	1003	2807	730
	Franz. Westafrika	2004	641	4849	1275
	Ausfuhr insgesamt	1976	652	1365	355

Ein- und Ausfuhr Österreich-Ungarns[1]) an Ölsaaten und Fetten und Ölen in den Jahren 1908 und 1909 in Meterzentern.

	Einfuhr		Ausfuhr	
	1909	1908	1909	1908
Raps, Rübsaat usw	218 781	73 681	3852	1287
Leinsaat	428 302	485 264	19 398	14 749
Baumwollsaat	45 728	120 941	10	264
Sesamsaat	428 020	173 751	25	109
Palmkerne	226 356	249 038	—	—
Kopra	401 345	120 179	—	—
Fischtran	206 713	169 551	1409	2709
Talg	3500	7437	37 493	30 514
Vegetabilischer Talg	4791	9523	—	101
Palmol	47 943	30 333	15	6
Palmkernöl	118 777	113 894	258	4
Kokosnußöl	97 902	165 335	2411	921
Japanwachs	3202	2271	14	9
Karnaubawachs	2348	1909	61	98
Ölsäure usw	11 039	6068	14 128	11 526
Knochenfett	49 498	60 426	158	40
Rubol	1148	134	569	1036
Leinol	43 743	50 289	64	261
Rizinusol	2224	2267	90	87
Rizinusol denatur	24 943	2 3487	—	—
Olivenöl	26 760	119 606	960	594
Sulfuröl	5379	19 685	182	175
Sesamöl	3071	4269	332	177
Erdnußöl	5064	2571	110	211
Erdnußol denatur.	11 761	3376	—	—
Mais-, Mohn-, Bucheckern-, Sonnenblumenöl	33 453	26 879	8	5
Kottonol	1028	7466	18	34
Ölkuchen	169 293	223 162	522 970	516 879
Kunstbutter	349	237	1542	2530
Tierisches Wachs	1247	883	2228	1563

1) Aus Fette und Öle Nr. 5 1910 II. Jahrg Wien.

V. Die industrielle Verwertung und Weiterverarbeitung der Fette und Öle.

1. Erzeugung von Brennöl.

Eine der ältesten Verwendungsarten der Fette und Öle ist diejenige als Leuchtmittel in Form von Brennöl, Talgkerzen und Stearinkerzen — neben Walrat- und Wachskerzen — Der allgemeine Vorgang dabei ist der, daß das flüssige oder flüssig gemachte Fett mittels eines Dochtes aufgesogen wird, bei höherer Temperatur eine Zersetzung erleidet, wobei die entstehenden brennbaren Gase sich entzünden Die Leuchtkraft der vegetabilen Fette und Öle untereinander ist nicht sehr verschieden, jedoch eignen sich als Brennöle die trocknenden Pflanzenöle weniger, welche beim Verbrennen stark qualmen und bei Luftzutritt nach einiger Zeit zähflüssig werden und den Docht verschmieren Als Brennöle in Anwendung sind vornehmlich noch Rüböl, Schmalzöl, Olivenöl und die besseren Sorten Tran — Robbentran und Walfischtran. Die technische Behandlung dieser Rohöle für die Erzeugung von Brennölen besteht in einer Raffination und Neutralisation Die erstere erfolgt je nach der Art der Öle mittels Schwefelsäure (Rüböl) oder Lauge. Wichtig ist die möglichste Entfernung aller Schleimstoffe und anderer Verunreinigungen, weil diese mit dem Öl in den Docht steigen und diesen verstopfen, was zur Folge hat, daß die Flamme rußt Ferner muß das Brennöl ziemlich neutral sein, da Öle mit mehr als 5% freier Fettsäure ein Verkohlen des Dochtes verursachen; daß auch aus gleichem Grund die etwa zur Raffination verwendete Schwefelsäure vollständig entfernt werden muß, ist absolut notwendig

2. Fabrikation der Kerzen.

Für die nur noch in geringem Maße betriebene Talgkerzenfabrikation verwendet man nur Rindertalg (Unschlitt) und Hammeltalg. Zu gegossenen Kerzen nimmt man gewöhnlich besseren, härteren und sorgfältiger gereinigten Talg, z B ein Gemisch von gleichen Teilen Rinds- und Hammeltalg als zu gezogenen Kerzen Die Vorbehandlung des durch Ausschmelzen gewonnenen Talgs besteht lediglich in einer Läuterung über Wasser und Filtration durch ein feines leinenes Tuch Der Unterschied in der Formgebung der Kerzen durch Ziehen und Gießen ist der, daß nach dem ersteren, im Kleingewerbe ausgeübten Verfahren, die Dochte in flüssiges Fett von niederer Temperatur wiederholt eingetaucht werden, bis die Kerzen die erforderliche Stärke und Schwere erlangt haben, zum Gießen der Kerzen bedient man sich entsprechender Formen, welche zu Gießmaschinen zusammengefügt sind[1]) Bei der Herstellung der Wachs-

1) Weiteres hierüber unter „Stearinkerzenfabrikation" S 62ff

kerzen aus gebleichtem Bienenwachs bietet das Gießen Schwierigkeiten wegen der klebrigen Beschaffenheit des Wachses, weshalb hier die Methode des Angießens oder Anschüttens üblich ist. Hierbei werden die mit Wachs durchtränkten Dochte an einem Kranz aufgehängt und so lange mit flüssigem Wachs übergossen, bis sie die nötige Dicke haben. Hierauf werden sie auf einem glatten Tisch zylindrisch und glatt gerollt. Wachskerzen bestehen daher aus konzentrischen Schichten, die man einzeln ablösen kann.

Das Gießen der Walratkerzen geschieht ähnlich wie in der Stearinindustrie, nur gießt man etwas heißer, d. i. bei 60° C. und unter Zusatz von etwa 3% Wachs oder Paraffin.

Weit bedeutender als die Fabrikation der Talg- und Wachskerzen ist die Stearinkerzen-Industrie, wenn auch bei den ständigen Fortschritten der Beleuchtungstechnik durch Gas und Elektrizität eine größere Weiterentwickelung schwerlich anzunehmen ist. Auf einer bestimmten Höhe wird die Stearinindustrie jedoch stets verbleiben, da, abgesehen von der Verwendung als Stearinkerzen, der technische Bedarf an Stearin eher zu- wie abnehmen wird.

Die Stearinindustrie beschäftigt sich damit, die Fette zunächst in Fettsäure und Glyzerin zu spalten, um alsdann die Fettsäuren in ihre festen Bestandteile — Stearin — und flüssigen Anteile — Oleïn — zu zerlegen. Die Anfänge der Stearinindustrie hängen aufs innigste zusammen mit der von Chevreul im Jahre 1813 veröffentlichten Arbeit über seine Untersuchungen über die Fette animalischen Ursprungs. In dieser Veröffentlichung wies Chevreul zuerst darauf hin, daß die Fette aus Säuren einerseits und einem Alkohol andererseits bestehen, welche Bestandteile durch die Einwirkung von Alkalien getrennt werden können. In der Stearinfabrikation kann man vier Arbeitsphasen unterscheiden.

a) Umwandlung der Neutralfette in Fettsäuren und Glyzerin,
b) Reinigung der Fettsäuren durch Destillation,
c) Trennung der festen Fettsäuren von den flüssigen,
d) Formung des Stearins und Demargarinierung der Ölsäure sowie Nutzbarmachung der Rückstände.

a) Was dabei der Stearinindustrie den Charakter einer chemischen Industrie gibt, ist die Wahl des Systems bei der Umwandlung der Neutralfette in Fettsäure und Glyzerin. Entsprechend dem Zweck der Gewinnung möglichst hoher Ausbeuten an festen Fettsäuren werden naturgemäß nicht alle Fette und Öle für die Stearinindustrie nutzbar gemacht, sondern fast ausschließlich die verschiedenen Talgsorten, Palmöl und Knochenfett, daneben können aber als Zusatzstoffe alle anderen festen Fette als Rohmaterialien herangezogen werden.

Die „Fettspaltung" erfolgt durch die sog. Autoklavierung der Fette unter Zusatz von Basen oder

lediglich mittels Wasser unter Hochdruck[1]), oder mittels der Schwefelsaureverseifung, oder auch durch Kombination beider Verfahren

Nur die beiden letzteren Methoden sollen hier ausfuhrlicher besprochen werden, da die erstgenannten Verfahren auch sonst, und zwar zur Gewinnung des Glyzerins, namentlich in der Seifenindustrie ausgeübt werden. Deshalb werden sie unter diesem Kapitel abgehandelt. Bei diesen beiden Verfahren aber wird keine vollständige Aufspaltung erzielt, vielmehr enthalten die gewonnenen Fettsauren noch durchschnittlich ca 10% Neutralfett, welche einer Destillation hindernd im Wege stehen[2]) Aus diesem Grunde werden die durch Autoklavierung gewonnenen Fettsäuren noch einer Nachbehandlung mit konzentrierter Schwefelsaure unterworfen, um auch diese Reste von Neutralfetten noch zu spalten Diese Arbeitsweise, mit welcher auch eine Erhohung der Ausbeute an festen Fettsäuren verbunden ist, ist die meist übliche Die vollständige Schwefelsäureverseifung — Azidifikation — wird nur noch bei stark fettsaurehaltigen minderwertigen Fetten durchgeführt, weil dieser Prozeß starkere Verluste an wertvollem Glyzerin bedingt, welches zudem minderwertiger ist. Die Einwirkung der Schwefelsaure auf die Fette ist als ein hydrolytischer Prozeß zu betrachten, bei dem die Saure nur wasserubertragend wirkt und selbst keine Veranderung erleidet, abgesehen von Nebenreaktionen, welche von der Temperatur und Menge der Säure abhängen Die für die Stearinindustrie wichtigste Nebenreaktion ist die teilweise Umwandlung der Ölsaure in festes Kerzenmaterial. Lewkowitsch erklart diese Umwandlung der Ölsäure durch konz Schwefelsaure auf folgende Weise·

Ölsäure von der angenommenen Formel

$$C_{14}H_{20}-CH\;\;CH-CH_2-COOH \text{ liefert}$$

$$C_{14}H_{20}-\underset{SO_3H}{\overset{\gamma}{CH}}-\underset{OH}{\overset{\beta}{CH}}-CH_2-COOH \text{ und}$$

γ-Sulfostearinsaure

$$C_{14}H_{20}-\underset{OH}{\overset{\gamma}{CH}}-\underset{SO_3H}{\overset{\beta}{CH}}-CH_2-COOH$$

β-Sulfostearinsäure

Unter dem Einfluß von Wasser werden diese beiden Korper zerlegt in: $C_{14}H_{29}-CH_2-\underset{OH}{\overset{\beta}{CH}}-CH_2-COOH$ (β-Hydroxystearinsaure)

1) Siehe Abschnitt „Glyzerin" S 114 ff.
2) Siehe diesbezuglich S. 37.

$$\text{und} \quad C_{14}H_{29} - \overset{\gamma}{C}H(OH) - CH_2 - CH_2 - COOH$$

(γ-Hydroxystearinsaure),

welche unter Bildung von γ-Stearolakton anhydriert

Bei der Destillation geht bereits gebildetes Stearolakton unverandert uber, zugleich mit einem gewissen Anteil von β-Hydroxystearinsaure, wahrend ein anderer Anteil durch Wasserabspaltung in Ölsaure und Isoölsaure — Smp 45 — ubergefuhrt wird Auf diese Weise werden durch die Azidifikation 13—17% der Ölsäure in feste Fettsäuren ubergefuhrt[1]) Das Problem der Umwandlung der Ölsäure in Stearinsaure hat naturgemaß die Stearintechnik aufs lebhafteste beschaftigt und es existiert eine große Zahl meist patentierter Verfahren in dieser Richtung, jedoch hat wohl keins derselben wirklich technische Bedeutung erlangt. Das gleiche ware bezüglich der Versuche zur Umwandlung in Elaïdinsäure zu sagen

Die praktische Ausführung der Azidifikation erfolgt in der Weise, daß man die Fettmasse zunachst in einem mit geschlossenen Dampfschlangen versehenen Trockenbassin auf 120° C. erhitzt, wodurch es von den geringen Mengen an Wasser befreit wird Das getrocknete Fett wird dann in den Azidifikator genannten Apparat eingefuhrt, wo die Einwirkung der Schwefelsäure stattfindet Abb 8[2]) stellt einen solchen Azidifikator nach Droux dar, welcher

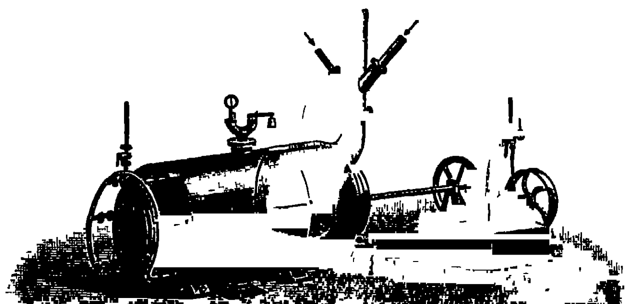


Abb 8
Azidifikator nach Droux.

aus zwei ineinander gesetzten Zylindern aus Gußeisen besteht Der so entstandene Zwischenraum dient als Dampfmantel zur Beheizung Im Innern des Apparates befindet sich ein Rührwerk mit schraubenförmig gewundenen Ansätzen, welches durch einen kleinen Motor be

1) Lewkowitsch, Technologie der Fette 2 Bd S 634/35.
2) Aus „Die Stearinindustrie" von Marazza, S 34.

trieben wird. In diesem Apparat wird das auf 110—120° C. wieder nach der Einfullung angewarmte Fett mit 4—6% konz. Schwefelsaure von 66° Bé. rasch und innig durchmischt. Unter lebhafter Entwickelung von schwefliger Saure, welche durch den Schornstein des Apparates in den Kamin oder unter eine Feuerung entweicht, geht dabei die Verseifung vor sich Die Masse farbt sich anfangs violett, dann braun und wird immer dunkler bis schwarz Die Operation dauert 15 bis 20 Minuten. Die Menge an Schwefelsaure, die Höhe der Temperatur und die Lange der Zeitdauer sind neben innigster Vermischung die Momente, welche den Verlauf der Azidifikation beeinflussen, diese verlauft am besten, wenn die Verseifung eine vollstandige und die Menge zerstorter Fett- und Glyzerinsubstanz eine geringe ist. Nach einer anderen Methode der Azidifikation wird das Fett in einem eisernen mit Haube und Dampfmantel versehenen Kessel auf ca. 90° C. erwarmt und alsdann langsam 6 bis 10% konz Schwefelsaure zulaufen gelassen, wobei man das Ruhren durch Einleiten eines schwachen uberhitzten Dampfstroms bewirkt. Durch Außenerwarmung wird die Temperatur auf 140 bis 150° C gesteigert Die Zeitdauer der Einwirkung betragt mehrere Stunden. Das Verfahren eignet sich zur Verseifung minderwertiger Fette, bei welchen auf eine Glyzeringewinnung verzichtet wird Nach Beendigung des Säuerungsprozesses wird die Fettmasse in kochendes Wasser eingetragen und mehrere Stunden gekocht Hierdurch wird die Saure aus dem Fett ausgewaschen und geht dieselbe mit dem Glyzerin in das Waschwasser über.

b) Die so gewonnene Fettsaure ist so dunkel, daß man sie nicht direkt zur Kerzenfabrikation weiter verwenden kann, sondern sie muß vielmehr zunachst durch Destillation gereinigt werden. Das Glyzerinwasser wird zur Neutralisation der Schwefelsäure mit Kalk versetzt, der entstehende Niederschlag abfiltriert und die klare Flussigkeit weiter auf Glyzerin verarbeitet[1]) Bei der Sauerung vieler Fette bildet sich außerdem noch infolge sekundarer Zersetzungen ein sogenannter Saureteer, welcher sich auf den Boden des Waschgefäßes absetzt. Er besteht aus verkohlter Masse mit hohem Gehalt an aufgesaugtem Fett und Schwefelsäure Letztere wird durch wiederholtes Kochen mit Wasser möglichst entfernt und der so entsauerte Säureteer mit grober Kohlenschlacke gemischt und mittels Extraktion entfettet.

Der Verlauf der vorerwahnten Destillation ist der S 34 u. f. beschriebene

c) Die dritte Phase der Stearinerzeugung ist die Trennung der festen Fettsäuren von den flussigen bez des Stearins und Oleïns. Je nach dem eingeschlagenen Weg unterscheidet man zwischen Saponifikatstearin und Destillationsstearin bez Saponifikatolëin und Destillationsstearin Der Unterschied beider Produkte

1) Weiteres siehe Kapitel Glyzerin S 114 ff

besteht darin, daß bei den Saponifikaten die im Autoklaven gespaltene Masse ohne Sauerung und Destillation, wie nachfolgend beschrieben weiter verarbeitet wird, wahrend die Destillationsprodukte der Weiterverarbeitung der zunachst autoklavierten, dann gesauerten und zuletzt destillierten Fettsaure entstammen. Die so auf verschiedenen Wege erhaltenen Stearine und Oleine sind auch in ihrer Zusammensetzung verschieden. Alle Saponifikate enthalten noch einige Prozente Neutralfett. Die Saponifikatstearine bestehen aus wenigen Prozenten Ölsäure neben Stearinsaure und Palmitinsäure, die Destillationsstearine enthalten außerdem Isoolsäure. Der Titer der ersteren is dementsprechend ein hoherer wie derjenige, der aus destillierten Fettsäuren gewonnenen Stearine. Wahrend der Titer der ersteren in de Regel 55,6 bis 56,7° C. ist, erstarren die meisten Handels-Destillationsstearine bei 53,9° C. oder nur wenig hoher Da aber bei der Verarbeitung der Destillatfettsauren 13 bis 17% Mehrausbeute an Stearin erzielt werden, so erfolgt die Gewinnung der Saponifikatprodukte nu noch in geringem Maße und dies um so mehr, weil für letztere auch nur reine Rohstoffe an Talg und Palmol als Ausgangsmaterial in Betracht kommen konnen, wahrend bei der Verarbeitung von dunkleren Rohfetten, wie Knochenfett, die Destillation auch die Farbe de gespaltenen Fette verbessern muß

Die Arbeiten der T r e n n u n g d e s S t e a r i n s v o m O l e i n bestehen in einer Formgebung und Kristallisation der Fettsauren mi darauffolgender hydraulischer Pressung und einer Wiederholung dieser Arbeiten bei hoheren Temperaturen — Kaltpresse und Warmpresse. Die Trennung gelingt dabei um so leichter und besser je vollkommener die Kristallisation ist. Es ist Aufgabe der Praxi durch geeignete Wahl der Rohmaterialien und deren Mischung ein solches Verhältnis zwischen Stearin-, Palmitin- und Olsaure herzustellen, daß eine gute Kristallisation moglich ist. Eine chemische Kontrolle in dieser Hinsicht ist stets geboten. Auch die Temperatur und Geschwindigkeit, bei welcher bez. mit welcher die Erstarrung vor sich geht, ist von wesentlichem Einfluß auf eine gute Kristallisation. Die Kristallisiergefaße, in welchen die Fettsauren zur Erstarrung gebracht werden, sind gewöhnlich flache, viereckige Blechkästen, 50 cm lang 36 cm breit und 4 cm hoch, in Form umgekehrter Pyramidenstumpfe Die Aufstellung der Formen geschieht in horizontal nebeneinander und vertikal übereinander stehenden Reihen so, daß in der einen horizontalen Reihe sämtliche Formen ihre Schnauzen nach der einen Seite gerichtet haben und nach dieser Seite etwas zurückgeschoben sind während die Formen der nächsten Reihe ihre Schnauzen nach der entgegengesetzten Seite gerichtet haben und wieder nach dieser zurückgerückt sind usw. Über jedem Gestell läuft eine Holzrinne mit so vielen durch Holzstöpsel verschließbaren Öffnungen, als Vertikalreihen der Formen vorhanden sind. Läßt man die flüssige Fettsäure in die obere Reihe einfließen, so füllen sich die Formen bis zur Schnauze

fließen in die nachste Reihe uber usw, bis alle Formen gefullt sind Der Kristallisationsprozeß dauert 12 bis 24 Stdn Die Entleerung erfolgt durch einfaches Umlegen der Formen, wobei die Kuchen herausfallen Diese werden nun in Preßtucher gepackt und zunachst kalt gepreßt. Es geschieht dies mittels Pressen stehender Form nach Art der Etagenpressen [1]) oder liegender Konstruktion nach Art der Filterpressen. Der erzeugte Druck betragt ca. 150 Atm. Die Fettkuchen gehen dabei von einer Dicke von 4 cm auf 2 cm herunter, der Gewichtsverlust betragt ca. 45%. Bei der Pressung gut kristallisierter Fettsäuren lauft das Oleïn klar ab und enthalt noch ca. 20% fester Fettsäuren, während die Preßkuchen andererseits noch gegen 10% Olein enthalten, welches durch die Warmpresse beseitigt wird Diese erfolgt nach erneuter Formung der Preßkuchen in liegenden hydraulischen Pressen bei Drucken von 300 bis 350 Atm unter Verwendung von Preßplatten mit Warmwasserzirkulation von Temperaturen von 70 bis 80° C. Das ablaufende Produkt ist ein stearinreiches Olein „rote Ruckstände" genannt In der Presse verbleiben dunne Platten eines weißen, durchscheinenden Stearins. Die roten Ruckstande werden fur sich oder in Vermischung mit neuem Preßgut erneut kalt gepreßt, um das darin enthaltene Stearin zu gewinnen. Aber auch das Olein der Kaltpresse ist noch zu stearinreich, als daß es nicht weiter daraufhin behandelt werden konnte, wie folgende Zahlen zeigen:

Erstarrungspunkt des Oleïns	In 100 Teilen sind enthalten Stearin von 48° Erstarrung	Erstarrungspunkt des Oleïns	In 100 Teilen sind enthalten Stearin von 48° Erstarrungsp
6	0,3	24	17,0
7	0,8	25	18,5
8	1,2	26	20,0
9	1,7	27	21,7
10	2,5	28	23,3
11	3,2	29	25,2
12	3,8	30	27,2
13	4,7	31	29,2
14	5,6	32	31,5
15	6,6	33	33,8
16	7,7	34	36,6
17	8,8	35	39,5
18	9,8	36	43,0
19	11,1	37	46,9
20	12,1	38	50,5
21	13,2	39	54,5
22	14,5	40	58,9
23	15,7	41	63,6

1) Siehe S. 16/17.

Erstarrungspunkt des Oleins	In 100 Teilen sind enthalten Stearin von 48° Erstarrungspunkt	Erstarrungspunkt des Oleins	In 100 Teilen sind enthalten Stearin von 48° Erstarrungspunkt
42	68,5	46	89,0
43	73,5	47	94,1
44	78,9	48	100,0.
45	83,5		

d) Die Aufarbeitung des Oleins erfolgt alsdann in der Weise, daß es zunächst ähnlich wie bei der Demargarinierung der Fette (S 71) künstlich in Kühlkellern abgekühlt wird, worauf die teigige Masse in Filterpressen abgepreßt wird. Die in den Kammern zurückbleibenden Fettsäurekuchen sind so konsistent, daß sie in ganzen Stücken entfernt werden können Je nachdem das Olein so weiter behandelt wird oder nicht, unterscheidet man klares Olein oder rohes Olein, das letztere ist das namentlich in der Seifenindustrie besser bezahlte Die Textilindustrie hingegen bevorzugt vielfach ein klares, möglichst dünnflüssiges Olein Neben dieser auf mechanischem Wege herbeigeführten Trennung des Stearins vom Olein, welche mit erheblichen Kosten verbunden ist, hat es auch nicht an Versuchen gefehlt, die Trennung in mehr chemischer Weise herbeizuführen. Eine der hierfür vorgeschlagenen Methoden besteht in der fraktionierten Trennung der Ammoniakseifen beim Kochen mit Wasser.

Nach dem Patent Nr 209 537 zersetzen sich die Ammoniakseifen der festen Fettsäuren — Stearate, Palmitate usw — unter Freiwerden des Ammoniaks und der Fettsäure zuerst, während die Seifen der flüssigen Fettsäure (Oleate) sich schwieriger zersetzen Hieraus folgt, daß durch eine zu geeignetem Zeitpunkt erfolgende Unterbrechung der Kochung eine erste teilweise Trennung der festen Fettsäuren von den flüssigen bewerkstelligt werden kann. Die Abscheidung der festen Fettsäuren von der Ölsäure kann auch auf Grund des Unterschiedes in der Löslichkeit der Ammoniakseifen erfolgen. Hierbei werden die Ammoniakseifen in mit Rührarmen ausgerüstete Behälter eingebracht und mit kaltem Wasser im Verhältnis von 30% ihres Gewichts behandelt. Hierdurch löst sich das Ammoniumoleat in Wasser auf, auf dessen Oberfläche die unlöslichen Ammoniumstearate und -palmitate schwimmen. Durch geeignete Vorkehrungen wird das Wasser mit dem in ihm aufgelösten Ammoniumoleat abgeleitet, das mit Natrium- oder Kaliumchlorid behandelt wird Man erhält auf diese Weise Natron und Kaliölseifen, während die Ammoniumstearate und -palmitate durch Kochen in einem Wasserdampfstrom sich in Stearin- und Palmitinsäure zersetzen, wodurch man das gesamte Ammoniak wieder gewinnt.

Bevor das Stearin der Warmpresse nun zur Kerzenfabrikation verwendet wird, erfolgt noch eine Klärung desselben. Dieselbe besteht in einem wiederholten Kochen des Stearins mittels direkten Dampfes über schwacher wässeriger Schwefelsäure in mit Blei ausgekleideten Holzbottichen. Für die Erzeugung billigerer Kerzensorten erfolgt hier auch der Zusatz von Paraffin, Preßtalg usw.

Da das Stearin bei ruhigem Abkuhlen kristallisiert und so leicht bruchig wird, ist es notig, dasselbe vor dem Guß so lange zu ruhren, bis es eben anfangt zu erstarren und einen dunnen Brei bildet, in welchem die ausgesprochene Kristallisation verhindert worden ist. In diesem Zustand gelangt es in die Kerzengießmaschine, in welcher sich 100 bis 200 Einzelformen befinden, deren Erwarmung und Abkühlung durch Eintritt von Dampf, warmem oder kaltem Wasser in den Formmantel geschieht. Die schwachkonischen Formen sind immer so angebracht, daß sich der Kopf nach unten zu befindet. Die fertigen

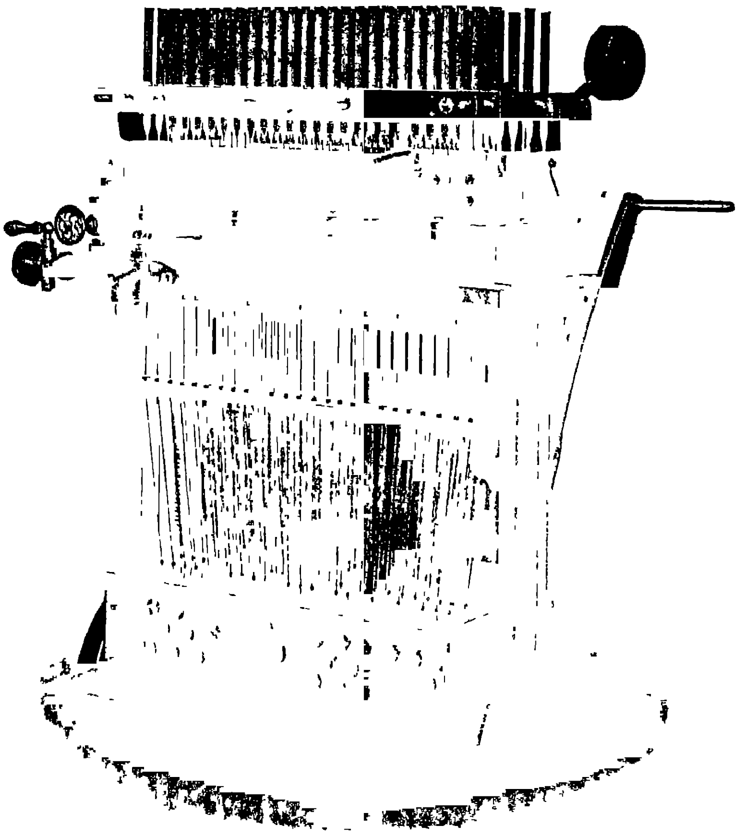


Abb 9
Kerzengießmaschine

Kerzen werden entweder von unten herausgestoßen oder von oben herausgezogen. Eine besondere Vorrichtung hält dabei die Kerzen nach dem Verlassen der Formen fest.

Abb. 9 veranschaulicht eine solche Maschine.

Neben der Güte des Stearins ist für ein gutes Brennen der Kerzen die Beschaffenheit des Dochtes von größter Bedeutung. Selbst die Zahl der Fäden des Dochtes beeinflußt die Brenndauer der Kerzen. Infolgedessen stellen die Kerzenfabriken ihre Dochte meist selbst aus Baumwolle her und zwar auf speziellen Dochtflechtmaschinen. Der Flechtarbeit folgt ein Beizen der Dochte mit Borsäure, Ammonsulfat u. a., um die löslichen mineralischen Stoffe aus der Baumwolle zu entfernen Nach dem Trocknen wird dann der Docht auf kleine Spulen gewickelt und in die Kerzengießmaschine eingelegt

Vor dem Paketieren werden die Kerzen noch gebleicht, gestutzt, gewaschen und poliert, welch letztere Arbeit durch Abreiben mittelst Alkohol befeuchteter Wollappen geschieht

Die Bezeichnung der Kerzen geschieht nach dem Gewicht, so versteht man z B unter 8er Kerzen solche, bei denen 8 Kerzen auf ein Pfund gehen, 18er Kerzen gehen zu 18 Stück auf ein Pfund usw.

Unter Kompositionskerzen versteht man Kerzen, welche aus einem Gemisch von Stearin und Paraffin bestehen

Die Durchschnittsausbeute der in den Stearinfabriken verarbeiteten Fette beträgt an Stearin ca 50%, an Olein ca. 42% und ca 10% Glyzerin, dessen Verarbeitung eine besondere Abteilung der Stearinfabriken bildet [1])

Die chemische Betriebskontrolle der Stearinfabriken erstreckt sich nicht nur auf die Untersuchung der Rohmaterialien und den Prozeß der Spaltung, Azidifikation und Destillation, sondern auch auf den Verlauf der verschiedenen Phasen der Pressung Hier ist es die Zuhilfenahme der Jodadditionsmethode, welche ein analytisches Bild von dem Gehalte an Stearin und Olein in den einzelnen Produkten gibt Mit Hilfe der Jodzahl erfolgt die Umrechnung des technischen Oleins auf reine Ölsäure, von welch letzterer 1 Teil ca. 1,35 Teilen techn. Oleins entspricht

Die erste Kerzenfabrik gründete im Jahre 1831 de Milly im Verein mit Motard in Paris, in Deutschland wurden die ersten Stearinkerzen im Jahre 1840 erzeugt

3. Die Fabrikation der Speiseöle, Speisefette und der Margarine.

Alle vegetabilen Fette, soweit sie keine gesundheitsschädlichen Stoffe enthalten, können zur Speiseölfabrikation herangezogen werden. Technische Gründe beschränken jedoch zurzeit die Gewinnung der Speiseöle vorwiegend auf folgende Öle· Olivenöl, Erdnußöl, Baumwollsaatöl, Sesamöl, Mohnöl, Rüböl und Leinöl, letztere beiden in beschränkter Weise und abnehmendem Maße.

1) Siehe Abschnitt „Glyzerin“

Die Methoden der Reinigung der aus den entsprechenden Saaten durch kalte Pressung gewonnenen Öle haben sich zu erstrecken auf

eine Entfernung der freien Fettsäuren und der vorhandenen Farb- und Schleimteile,

eine Klärung bez. Entwässerung um einer Ranzidität vorzubeugen,

sowie bei einigen Ölen auf eine Demargarinierung, d. h eine Entfernung der festeren Bestandteile, um ein Erstarren des Öles bei niederen Temperaturen zu verhindern.

Bezüglich der angewendeten Arbeitsmethoden ist dabei allgemein zu sagen, daß dieselben fast durchweg physikalischer Natur sind. Jede Behandlung mit Säuren [1]) ist auszuschließen, da diese den Ölen einen widerlichen Geschmack gibt. Die Entfernung der freien Fettsäuren erfolgt durchweg durch Behandlung mit Lauge [2]); etwaige Bitterstoffe oder Geruchssubstanzen werden durch Kochen mit Wasser oder Behandeln mit Dampf beseitigt Farbstoffe werden mittels Tierkohle und Walkerde absorbiert; eine Filtration zur Entfernung von Trubstoffen und noch vorhandenen geringen Mengen Wassers beendet die Raffinationsarbeit, welche ein blankes, sich nicht trübendes Produkt liefern muß. Daneben hängt die Güte des Speise- oder Tafelöls naturgemäß vorwiegend von seiner Schmackhaftigkeit ab Um dieser Anforderung möglichst zu genügen, mischt man vielfach verschiedene Öle miteinander Über die Demargarinierung des Baumwollöles wurde bereits kurz berichtet [3]) Der wichtigste Punkt bei dem Verfahren ist die Erzielung der richtigen Temperatur für die Kristallisation, denn die Trennung der flüssigen und festen Produkte gibt nur dann gute Resultate, wenn die Margarinkristalle gut ausgebildet sind. Ist die Kristallisation eine zu schnelle und bei zu tiefer Temperatur erfolgt, so entsteht eine breiige Masse mit Kristallen außerordentlicher Feinheit, welche sich mit der Zentrifuge sehr schlecht verarbeiten läßt. Wenn man aber z. B. Olivenöl langsam auf eine Temperatur von + 6 bis + 8° C. bringt, so vollzieht sich die Kristallisation ganz regelmäßig wie in gesättigten Lösungen. Zunächst bilden sich einige Kristalle, um welche sich dann andere gruppieren; diese Kristalle sind voluminöser, weniger charakteristisch, aber dichter als im vorerwähnten Falle und sammeln sich vorwiegend im unteren Teil des Gefäßes an. Die Trennung vollzieht sich außerordentlich rasch und die festen Anteile legen sich als ganz weiße Masse an die Siebflächen der Zentrifuge an, die man vorher mit Filtertuch ausgelegt hat. Die Tourenzahl der Zentrifuge beträgt 1000—1200 Umdrehungen pro

1) Außer bei Rüböl.
2) Siehe Seite 30.
3) Siehe Seite 51

Minute und der Durchmesser der Trommel ungefähr 70—80 cm, damit man während der Filtration einen genügenden Druck auf die Wandung erzielt, eine Bedingung, die für eine schnelle Arbeit und eine vollkommene Ausschleuderung der flüssigen Anteile unerläßlich ist. Der Rückstand kann noch einer hydraulischen Pressung unterzogen werden.

Bei den Speisefetten kann man unterscheiden zwischen präparierten Talgen, Schweinefettsurrogaten, vegetabilen Buttersorten und Margarine

Unter Kunstspeisefett versteht man alle weichen, weißen, dem Schweinefett ähnlichen Zubereitungen, welche engere Grenze durch das Gesetz vom 15 Juni 1897, Margarinegesetz, im § 1 Abs. 4 gezogen worden ist. Ein Kunstspeisefett, welches absichtlich gelb gefärbt wurde, scheidet aus dieser Begrenzung der Kunstspeisefette aus, es fällt vielmehr unter die Verkaufsbedingungen, welche für Margarine gelten und muß den vorgeschriebenen Zusatz von 10% Sesamöl erhalten Die präparierten Talge bestehen dabei aus Gemischen von Speisetalg und Baumwollsamenöl oder Baumwollsamenstearin, ihre Konsistenz schwankt zwischen der des Talges und des Schweinefettes Ein ähnliches Fett ist das unter dem Namen „Schmelzmargarine“ verkaufte Fett, welches durch Schmelzen der Margarine und Trennen des Fettes von der wässerigen Schicht erhalten wird An Talg wird das mit dem Namen Premier Jus [1]) bezeichnete Fett verwendet Die Weiterverarbeitung desselben zu Stearin und Oleomargarine, welche zur Margarinefabrikation dient, beruht im wesentlichen auf einem mechanischen Vorgang, indem man das Premier Jus in sogenannte Kristallisationsgefäße bringt, wo es zu einer kristallisierten breiartigen Masse erstarrt. Diese wird in Preßtücher gepackt und mittels hydraulischer Pressen im angewärmten Preßraum gepreßt Es trennt sich dabei das flüssige Oleomargarin von dem festen Stearin Die Ausbeute an beiden ist je nach der Qualität des Premier Jus und der Preßtemperatur verschieden Durchschnittlich ist sie 60% Oleomargarin und 40% Stearin. Die besten Marken an ersterem sind „Harrison“, „Swift extra“, „United“ usw, welche vorwiegend den amerikanischen Schlachthäusern entstammen In den Margarinefabriken verarbeitet man gern ein stearinreiches Oleomargarin, um den öligen Geschmack bei Verarbeitung eines größeren Prozentsatzes flüssiger Öle, bez. Kokosöl zu verdecken. Die Preßlinge werden zu weißen Speisefetten verarbeitet.

Zur Herstellung von Kunstschmalz verwendet man die Schmalzsorten Choice Steam oder Steam-Lard [2]), welche dem Kunstschmalz den Geschmack des reinen Schweineschmalzes verleihen sollen, ferner Preßtalg, Talg, Stearin und besten australischen

---

1) Siehe Seite 38.
2) Siehe Seite 39

Hammeltalg, welche zur Steifung des fertigen Produktes dienen. Als fette Öle kommen in Betracht Baumwollsaatol und Baumwollsamenstearin, Erdnußol, Sesamol neben Kokosol und Palmkernol. Die Zusammensetzung eines Kunstschmalzes ist so z B. folgende: 15 Teile Talgstearin, 40 Teile Hammeltalg, 20 Teile Sesamol, 80 Teile Schmalz, jedoch wechselt dieses Verhältnis mit der Jahreszeit, indem man im Sommer mehr, im Winter weniger harte Fette nimmt Der Wassergehalt schwankt zwischen 1—25%. Die Fette und Öle müssen naturgemäß vor der Verwendung bestens raffiniert sein. Die Fabrikation selbst besteht lediglich darin, daß man die verschiedenen Fette und Öle im geschmolzenen Zustand mischt und das Gemisch durch rasches Abkühlen zur Erstarrung bringt. Eine Aufhellung der Masse wird auch oft noch kunstlich dadurch hervorgerufen, daß man wahrend des Kaltruhrens Luft in die Masse einblast Das vollstandige Erstarren der versandfertigen Ware erfolgt erst in den Fassern.

Unter vegetabilen Buttersorten versteht man solche Produkte, welche ausschließlich aus Kokosnußol oder Palmkernol oder aus Gemischen beider hergestellt werden Unter dem Namen „Palmin" und „Vegetaline" kamen vor etwa 20 Jahren die ersten derartigen Produkte in den Handel, um dem Bedurfnis nach billigeren Speisefetten zu genügen, da die Margarine infolge ihres hohen Wassergehaltes für die Verwendung in der Kuche wenig Eingang gefunden hatte Im Anfang verhielt sich das Publikum recht ablehnend gegen diese Produkte, welche jedoch nach und nach sich in weiteren Kreisen Eingang verschafften. Mit den Handelsnamen Laktin, Vegetaline, Kokolin, Laureol, Nukolin, Palmin, Kokose, Kunerol u. a. m werden heute vegetabile Buttersorten belegt welche lediglich aus den besten Sorten Kokos- und Palmkernol erzeugt sind, sie sind daher reines neutrales Pflanzenfett Die zarte Beschaffenheit und weiße Farbe, sowie die Geruch- und Geschmacklosigkeit der vollkommen reinen Fette gestatten eine leichte Verarbeitung zu Kunstschmalz. Streichbare Fette daraus zu erzeugen verhinderte zunächst die starre Konsistenz, bis es gelang, durch maschinelle Behandlung auch diese Schwierigkeit zu beseitigen, womit zugleich auch die Verwendung in der Margarinefabrikation verbunden war. Die Art und Weise der Reinigung und Formgebung des Kokosöls wird von den Fabriken, welche nicht allgemein bekannte Methoden dabei befolgen, geheim gehalten. Um aus dem Kopraöl eine tadelsfreie, weiße, geruch- und geschmackfreie Kokosbutter zu erhalten, muß das Öl entsäuert, nötigenfalls entfärbt, von den Geruchssubstanzen befreit und alsdann geschmeidig bez streichbar gemacht werden oder in Tafelform zu geeigneter Kristallisation gebracht werden. Zur Neutralisation verwendet man die Ätzalkalien, kohlensaure und kieselsaure Alkalien, wie auch Erdalkalien, besonders Magnesia, deren Menge der vorhandenen Säure entsprechend berechnet wird Sie werden dem auf 40—50° C erwarmten Fett zugesetzt, mit dem-

selben gut verruhrt und bilden bald Seifen, die zu Boden gehen und abzentrifugiert werden Das Entfärben geschieht mittels Kieselgur, Spodium, Blutkohle oder Fullererde bei Temperaturen von 80—100° C, welche Stoffe man nachher mittels Filterpressen wieder beseitigt. Die vollstandige Entfernung der fluchtigen Säuren und der Aldehyde, soweit sie nicht durch die vorhergegangene Behandlung entfernt wurden, die vornehmlich die Erzeuger des unangenehmen Geruchs und Geschmacks sind, wird am besten durch Dampfen in sogen. Kolonnenapparaten oder Abdestillieren vorgenommen oder durch Behandeln mit indifferenten Gasen Hierdurch wird gleichzeitig erreicht, das Wasser aus dem Fett vollkommen zu entfernen und es so unbegrenzt lange haltbar zu machen Das so gewonnene reine Kokos- oder Palmkernol wird nun entweder in Tafeln gegossen oder um eine geschmeidige streichbare Kokosbutter zu erhalten, in großen emaillierten Blechwannen zur Kristallisation gebracht. Aus der bei ca 23° C. erstarrten Masse wird alsdann hydraulisch das Kokosolein vom Kokosstearin getrennt. Beide Fraktionen konnen in verschiedenster Weise wieder gemischt werden Die Masse wird zum Schluß in besonders zu diesem Zweck erbauten Knet- oder Wälzmaschinen einer eingehenden, mechanischen Behandlung unterworfen, aus der die vegetabile Butter dann vollkommen fertig und versandfahig hervorgeht. Hält man die beim Pressen gewonnenen Kuchen, deren Gewicht ca. 45% der ursprünglichen Masse ausmacht, bei der Weiterverarbeitung für sich getrennt, so erhalt man ein uber 31° C schmelzendes Speisefett, wahrend das neutrale Kokosol einen Schmelzpunkt von ca. 23° C. hat Das Bestreben, mittels des billigen Kokosfettes Produkte herzustellen, welche der Butter bis zu einem gewissen Grade ahneln, hat auch dazu geführt, das neutrale Kokosol unter Zusatz von Wasser, Eigelb, Zucker usw. zu K o k o s f e t t m a r g a r i n e weiter zu verarbeiten. Nach Fendler hatte ein solches Produkt folgende analytische Daten:

Wasser	9,85%
Trockensubstanz	90,15%
Wasserfreies Nichtfett	3,90%
Fett	86,25%
Stickstoffsubstanz	0,70%
Mineralbestandteile	2,66%
Kochsalz	2,43%
Phosphorsaure	0,066%

Das filtrierte Fett hatte

den Schmelzpunkt	26° C.
den Erstarrungspunkt	18° C.
die Reichert-Meißlsche Zahl	7,3
die Verseifungszahl	261,8
die Jodzahl	8,35

Die Fabrikation der Margarine oder Buttersurrogate wurde zuerst in Frankreich ausgeübt. Im Jahre 1869 setzte das fanzosische Kriegsministerium auf Veranlassung Napoleons III, welcher wunschte, daß ein Ersatz fur Butter gefunden wurde, der sich länger wie diese hielte und auch als Nahrungsmittel fur die ärmere Bevölkerung dienen könnte, einen Preis für das beste Butterersatzmittel aus. Diesen Preis gewann der in der Fettchemie bestens bekannte Chemiker Mège-Mouries Durch eine Reihe von Beobachtungen und Versuchen uberzeugte er sich, daß das in der Milch enthaltene Butterfett aus dem Zellfettgewebe der Kuh ausgeschieden wird und bemuhte sich nun, ein Verfahren ausfindig zu machen, mittels dessen man auf ahnliche Weise den öligen Anteil aus dem Rinderfett ausscheiden könne Die schließlich von ihm gewählte Methode zur Abscheidung des Weichtalgs oder Margarins (Oleomargarine) bestand darin, fein zerhackten Rindertalg mit Wasser, Pottasche und kleinen Stücken frischen Schafmagens auf ungefähr 45° C. zu erhitzen. Durch den Einfluß der Warme und des in dem Schafmagen enthaltenen Pepsins wurde das Fett vom Zellgewebe getrennt. Diese fettige Masse wurde dann herausgenommen, abgekühlt und einem hydraulischen Druck unterworfen, welcher genügte, um das Stearin zu isolieren. Das Oleo-Margarin wurde nun mit Milch und Wasser im Verhältnis von 10 Teilen Margarin und 4 Teilen Milch und ca. $1^1/_2$ Teilen Wasser verbuttert. Die erhaltene Mischung wurde gewaschen und war nun fertig zum Gebrauch. Aus diesen Anfängen hat sich die Margarinefabrikation in relativ kurzer Zeit in ungeahnter Weise entwickelt, so daß bereits im Jahre 1900 das in Deutschland erzeugte Quantum 110 000 000 kg betrug. Etwas eingeengt ist sie durch die Gesetzgebung, welche sowohl die Art der Gewinnung, wie auch den Vertrieb einschränkt Um den Nachweis von Margarine zu erleichtern, ist in Deutschland vorgeschrieben, daß diese mindestens mit 10 Teilen Sesamöl versetzt wird. Ein Butterzusatz ist untersagt. Ferner dürfen bei der Herstellung der Margarine nicht mehr als 100 Teile Milch oder eine entsprechende Menge von Rahm auf 100 Teile Fett benutzt werden, so daß Margarine nicht mehr als 3,5% Butterfett enthalten darf Die Fettsubstanzen der Margarine, welche ca. 88% derselben bilden, bestehen teils aus animalischen, teils vegetabilen Fetten und Ölen. Von ersteren kommen vorwiegend in Betracht die Oleomargarine, Hammeltalg und Schweineschmalz; unter den vegetabilen Ölen nehmen Baumwollsamenöl und Baumwollstearin den ersten Rang ein, alsdann finden Verwendung Erdnußöl, Sesamöl und Olivenöl neben Kokosfett und Palmkernöl Die Anzahl und die Eigenschaften der Margarinebestandteile bieten die Möglichkeit einer fast unendlichen Menge von Zusammensetzungen und so hat in der Tat jeder Margarinefabrikant seine eigenen Rezepte, nach denen er arbeitet. Von der Behandlung der Öle und der richtigen Einhaltung der Temperatur in jedem einzelnen Stadium der Fabrikation hängt so viel ab, daß verschiedene Fabrikanten trotz Anwendung gleich-

beschaffener Ingredienzien und ähnlicher Zusammensetzung stark abweichende Produkte erzielen. Bevor zur Beschreibung der Fabrikationsmethoden übergegangen wird, seien zunächst einige Analysen von Margarine angeführt, die gewöhnlich in drei Sorten hergestellt wird, wobei die Qualitätsunterschiede auf der wechselnden Qualität der verwendeten Fette und Öle beruhen.

Margarine [1])	Wasser	Fett	Feste Nichtfette	Asche	Kochsalz	Verseifungszahl
1	8,8	88,78	2,33	1,58	1,53	198,7
2	8,5	88,81	2,69	1,6	1,74	200,6
3	8,6	88,9	2,4	1,6	1,5	203,7

Zum Mischen der verschiedenen Fette und Öle mit der vorher pasteurisierten Milch bedient man sich der sog. Kirnmaschinen. Dieselben sind doppelwandige Kessel, deren Mantel eine Dampf- und Wasserzuleitung hat, und in deren Innerem sich vertikale Rührer befinden, welche sich gegeneinander bewegen und ca. 125 Umdrehungen pro Minute machen. Wenn die Milch eingefüllt ist, wird der Deckel der Kirnmaschine geschlossen und unter Rühren das Fettgemisch zulaufen gelassen. Die Temperatur, bei der das Kirnen vorgenommen wird, schwankt zwischen 25—46° C und richtet sich nach der Art des Fettansatzes. Der Zweck des Kirnens ist dabei einmal, die einzelnen Bestandteile zu einer homogenen Masse zu verarbeiten und ferner eine möglichst vollständige Emulsion zu erzielen, um eine Kristallisation von Fettteilchen zu verhindern. Von der Höhe der Temperatur bei diesem Vermischen, welche stets konstant zu halten ist, hängt auch die Konsistenz der fertigen Margarine ab. Die Masse läßt man nun aus der Mischmaschine auslaufen und kühlt sie dabei durch zulaufendes auf 2° C abgekühltes Wasser, wodurch sie zum Erstarren gebracht wird. Nachdem die stark mit Wasser durchsetzte Margarine etwa 12 Stunden der Ruhe überlassen worden ist, läßt man das Wasser möglichst abtropfen und bringt dann das Produkt auf die Knetmaschinen — tellerförmige Tische —, auf denen sich konisch geformte Walzen bewegen. Auf diese Weise wird die Kunstbutter noch einmal gründlich durchgeknetet und das überschüssige Wasser vollständig herausgeknetet. Nach dem Salzen bleibt die Masse wieder so lange liegen, bis sich das Salz vollständig gelöst hat, um darauf erneut einem Knetprozeß unterworfen zu werden, nachdem noch Farbstoff und event. andere Zusätze gemacht worden sind. 65 Teile Oleomargarine, 20 Teile vegetabile Öle und 30 Teile Milch liefern ca. 100 Teile Margarine, so daß bei den Knetprozessen ca. 15% Wasser aus der ersten abgekühlten Emulsion abgepreßt werden. Zum Färben der Margarine verwendet man Methylorange, Butyroflavin u. a. Farbstoffe. Um der Margarine auch die Eigenschaft des Schäumens und Bräunens zu geben, macht

1) Lewkowitsch, Technologie der Fette und Öle. 2. Bd. 514.

man auch Zusätze von Casein, Eigelb, Milchzucker und Lezithin Als Butterparfüms dienen Buttersäure, Propionsäure und Kaprinsäure oder deren Aldehyde. Auf den gesetzlich vorgeschriebenen Gehalt an Sesamöl wird die Margarine in der folgenden Weise geprüft:

0,5 ccm des klaren Margarinefettes werden mit 9,5 Teilen Baumwollsamenöl[1]) gemischt. Das Gemisch wird mit konzentrierter Salzsäure und mit alkoholischer Furfurollösung geprüft. Margarine, die den vorgeschriebenen Gehalt an Sesamöl enthält, muß dabei eine deutliche rote Färbung der Salzsäureschicht ergeben.

Gute Margarine soll sich 5—6 Monate halten ohne ranzig zu werden.

Im nachstehenden mögen noch einige **Analysen von Naturbutter und Margarine** zur Vergleichung folgen:

	Gehalt in 100 Teilen			
	Fett	Casein	Asche	Wasser
Gute Marktbutter . . .	86,06	0,42	0,12	13,77
Schlechte Marktbutter . .	82,60	0,72	0,20	17,08
Frische Schweizer Heubutter .	70,19	2,59	0,25	26,19
Kuhbutter	86,06	0,40	0,14	13,77
Margarine: von Mège Mouriès . . .	86,24	1,20 (Casein + Asche)		12,56
Margarine: Amerikanische . . .	87,15	0,57	1,63	15,50
Margarine: Deutsche	87,97	0,26	0,17	11,42
Margarine: Holländische	87,88	4,88 (Casein + Asche)		7,24

4. Verwendung einiger Fette und Öle als Schmiermittel.

Auf die Verwendung einiger Fette und Öle als Schmiermittel wurde bereits bei diesen hingewiesen, jedoch tritt die Bedeutung immer mehr zurück gegenüber der zunehmenden Mineralschmierölindustrie. Als Schmieröle kommen heute fast ausschließlich die Mineralschmieröle in Betracht, selten noch fette Öle oder Mischungen von Mineralölen mit diesen, wobei hauptsächlich Olivenöl, Rüböl, Erdnußöl und Rizinusöl in Verwendung kommen. Die Öle sind möglichst neutral zu raffinieren und eventuell von den Raffinations-Säureresten zu befreien. Weit häufiger ist die Verwendung fetter Öle als Befettungs- und Dichtungsmaterial, z B. bei feinen leichten Mechanismen — Uhrenöle —. In Betracht kommen an animalischen Ölen das Talgöl, Schmalzöl, Klauenöl, Knochenöl, an vegetabilischen Ölen das Walratöl, der Meerschwein- und Delphintran. Alle diese Öle haben die Eigenschaft, schwer ranzig zu werden. Die konsistenten Fette, Starrschmieren und Zähschmieren, wie sie zu

1) Dasselbe darf, für sich mit Furfurol und Salzsäure geprüft, eine Rotfärbung nicht geben.

Drahtseilschmieren, zum Schmieren von Hahnen, Zahnradern usw., sowie zum Schmieren der Bremsen usw verwendet werden, enthalten vielfach feste Fette und Öle neben Mineralol, Harzol usw. Da hier die freien Fettsauren durch die Zusatze an Kalkhydrat oder auch Laugen neutralisiert werden, so sind, zumal nur billige Rohmaterialien in Betracht kommen konnen, hier nur dunkle, nicht raffinierte Fette — meist Abfallfette — in Anwendung. Die Herstellung der konsistenten Fette, der Wagenschmieren und Wagenfette bildet einen besonderen Fabrikationszweig. Er beruht im wesentlichen auf dem innigen Mischen der Fettgemische, Mineralöle, Harzöle und Wollfette usw mit Mineralsubstanzen, wie Kalk, Graphit, Talkum usw

5. Firnisse, Lacke, polymerisierte Öle, oxydierte Öle.

Gekochtes Leinol, Leinölfirnis wurde früher in der Weise hergestellt, daß man das Leinol mit Bleioxyd oder Blei und Manganverbindungen uber freiem Feuer bei Temperaturen von 210 bis 260° C kochte — Ölkochen. — Welche chemischen Veranderungen hierbei das Leinol erleidet, ist bis heute noch nicht aufgeklart. Die geringe, sich durch den auftretenden Akroleingeruch bemerkbar machende Zersetzung der Glyceride, ist auf jeden Fall nur als eine sekundare Erscheinung zu betrachten, da man aus Leinölfettsauren keine Firnisse herstellen kann. Auch die teilweise eingetretene Polymerisation ist nicht das charakteristische der gekochten Öle in ihrer Eigenschaft als schnell trocknende Firnisse, da diese keine eingreifenden chemischen Veranderungen erlitten haben Das Kochen war vielmehr eine langwierige und nur praktische Erfahrung erfordernde Arbeit, zudem feuergefährlich, zugleich mit dem Auftreten eines höchst unangenehmen Geruches verbunden. Da der so erhaltene Firnis stets einige Zeit zwecks Klärung ablagern muß, dauerte die Fertigstellung eines Firnisses ziemlich lange Zeit. Nachdem man nun erkannt hatte, daß die sich beim Ölkochen bildenden Mangan- und Bleiseifen imstande sind, wahrend des Trocknens des Leinöls bez. Firnisses als Sauerstofftrager zu wirken, vereinfachte sich die Herstellung der Firnisse bedeutend Als Trockenstoffe — Sikkative — kommen vorzugsweise harzsaures und leinolsaures Mangan und Blei in Betracht. Diese werden entweder durch Zusammenschmelzen der Harzsäuren mit den Oxyden des Mangans oder Bleies oder durch Fällen des harzsauren oder leinölsauren Natrons oder Kalis mit Manganchlorür bez. Bleiacetat gewonnen. Auch solche Sikkative sind gebräuchlich, die Mangan und Blei zugleich enthalten. Diese Sikkative werden nun zur Erzeugung von Firnis in Leinol bei Temperaturen bis 150° C. gelöst. Das verwendete Öl ist entweder roh oder eine gewisse Zeit unter Durchblasen von Luft erhitzt, was oft deswegen geschehen mag, um die noch vorhandenen gelösten Eiweißkörper, phosphorsauren Salze

usw., die dem Firnis uble Eigenschaften geben, durch Koagulation[1]) zu entfernen. Die Trockenstoffe lösen sich meist fast vollstandig im Öl auf, und das Absetzen der geringen unloslichen Anteile geht viel schneller vor sich als das Klaren der Firnisse nach der alten Methode.

Das Mischen und Losen geschieht in einem Ölkochapparat, d. i. ein zylindrisches kupfernes oder auch eisernes Gefäß, welches mit einer Heizschlange und einem Ruhrwerk versehen ist. Diese Herstellungsweise ist eine einfachere und billigere. Selbst die Losungen von Sikkativen in Terpentinol hat man lediglich mit Leinöl vermischt und so Firnisse auf vollständig kaltem Wege erzeugt. Diese Methode ergibt aber etwas geringwertigere Produkte. Fur die Erzeugung von Firnissen kommt bis heute ausschließlich Leinol in Betracht, andere Öle, wie Sonnenblumenol und Mohnol haben sich nicht als geeignet erwiesen Günstigere Resultate wurden mit Hanfol erzielt. Die Fischöle und Trane sind gleichfalls unbrauchbar. Die Menge des im Firnis enthaltenen Sikkativs schwankt zwischen 2 bis 3% des Öles. Der Leinölfirnis, welcher vielfach durch Zusatze von Tran, Mineralöl und Harz verfälscht wird, dient zur Darstellung von Leinölfarben und Lacken. Seine Bewertung erfolgt auf Grund praktischer Trockenversuche im Parallelversuch mit einem Firnis bekannter Gute. In dünner Schicht, d h. etwa 1 mg pro 1 qcm der Luft ausgesetzt, soll er in weniger als 24 Stunden trocknen. Bei der hierbei eintretenden Oxydation erfolgt eine Sauerstoffaufnahme von ca 25% und die flussige Schicht geht in wenigen Stunden in eine glänzende, durchsichtige, feste, aber elastische Haut uber, die in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist. Das so entstandene feste Leinöl hat einen hohen Gehalt an oxydierten Säuren (Linolensäuren), jedoch wird es noch weiterer Forschung bedürfen, den Trockenprozeß des Leinöls chemisch aufzuklären.

Unter Lackölfirnis oder Öllack versteht man Auflösungen von Bernstein, Kopal oder anderen Harzen in Firnis, daneben unterscheidet man Weingeistfirnisse und Terpentinölfirnisse, d. h. Auflösungen der Harze in Weingeist bez Terpentinol. Die ersteren sind aber den übrigen wegen ihrer Dauerhaftigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Wärme und Feuchtigkeit vorzuziehen Je nach der Qualität des darzustellenden Firnisses hat man größere oder geringere Aufmerksamkeit auf die Auswahl der Harze zu richten; hierin, wie auch in dem Löslichmachen derselben in dem Leinol liegt das Geheimnis der Lackfabriken, welches streng gewahrt wird. Die Harze lösen sich nicht direkt im Leinöl, vielmehr müssen sie vorher einer trockenen Destillation in kupfernen oder steinernen Gefaßen unterzogen werden, wobei ein Teil der Substanz abdestilliert. Der Ruckstand wird dadurch erst löslich gemacht. Das Kopalharz muß so z. B. zunächst einer Temperatur von 360° C. ausgesetzt werden, bis ca. 25% ab-

1) Siehe S. 29

destilliert sind — Kopalol —. Alsdann wird es mit Firnis versetzt und mit diesem verkocht. Spater erfolgt dann eine Verdunnung mit Terpentinol Trotz vielfacher Versuche ist es bisher nicht gelungen, den vorbereitenden Destillationsprozeß durch einfaches Auflösen der Ingredenzien zu ersetzen wie auch bisher das Leinöl nicht hat vollwertiger ersetzt werden konnen durch z. B. chinesisches Holzol, Kottonol usw. Unter Emailfarben versteht man Gemische von Lackfirnissen mit Erdfarben

Die Buchdruckerschwärze ist eine Mischung von Ruß mit Firnis

Wie schon fruher erwähnt, ist der Prozeß der Trockenfähigkeit des Leinols lediglich ein Oxydationsvorgang und unabhängig von der Polymerisation, welche bei starkem Erhitzen des Leinöls eintritt. Mit dieser Polymerisation aber ist eine Zunahme der Viskositat[1]) der gekochten Öle verbunden, worauf die Erzeugung der Dickole, Standole oder Lithographenfirnisse beruht. Diese gebrannten Firnisse gewinnt man dadurch, daß man Leinol bis zu seinem Entflammungspunkt erhitzt und eine Zeitlang brennen läßt. Das Öl verwandelt sich dabei in eine sehr dickflüssige, aber durchsichtige und klare Masse, welche auf Papier keinen Fettflecken hinterläßt. Die Trockenfähigkeit der Öle nimmt mit der Höhe der Kochtemperatur ab Während daher dunne lithographische Firnisse fast ebensogut trocknen wie rohes Leinol, trocknet der Lithographenfirnis nur langsam innerhalb mehrerer Tage. Die chemischen Veränderungen, welche das Leinöl bei der Polymerisation erleidet, sind auch noch nicht befriedigend geklart Die analytisch beobachteten Veranderungen durften nur sekundare Erscheinungen sein. Die Polymerisationsfähigkeit des Leinols soll durch basische Stoffe, Kalk, erhöht werden. Wenngleich sich auch andere Öle, wie Holzol, Rizinusöl und auch Safloröl durch starke Erhitzung und durch Chemikalien polymerisieren lassen, so kommt dem bislang noch keine technische Bedeutung zu.

Durch Einblasen von Luft oder Sauerstoff, namentlich in der Wärme in trocknende Öle, konnen diese ebenso eingedickt werden wie durch Aussetzen an der Luft in dünnen Schichten. Die so entstandenen „geblasenen" Öle sind in chemischer und physikalischer Beziehung von den „gekochten" Ölen verschieden. Die geblasenen oder oxydierten Öle enthalten eine beträchtliche Menge von niederen oxydierten Fettsäuren ihre Acetylzahl ist eine verhältnismäßig hohe, die Jodzahl eine erniedrigte. Geblasene halbtrocknende Öle, wie Baumwollsamenöl und Trane, dienen für sich oder mit Mineralölen gemischt als Schmiermittel, ferner auch als Kautschuksurrogate Ihre Darstellung erfolgt in der Weise, daß man in das auf 70 bis 120° C. erwärmte Öl unter Umrühren Luft einbläst. Die Oxydation erfolgt unter Wärmeentwicklung, so daß oft

1) Und ein Fallen der Jodzahl von z. B. 170 auf 85.

nach eingeleiteter Oxydation durch Kühlung die Temperatur heruntergedrückt werden muß. Das Rühren und Blasen wird so lange fortgesetzt, bis das gewünschte spezifische Gewicht erreicht ist. Die Viskosität der geblasenen Öle ist die des Rizinusöls, dabei sind die entstandenen Glyceride der Oxyfettsäuren in Petroläther löslich und mit Mineralölen mischbar, was Rizinusöl nicht ist. Weit energischer noch wie bei den halbtrocknenden Ölen verläuft die Oxydation von Leinöl. Leitet man in mit Sikkativ versetztes angewärmtes Leinöl Sauerstoff ein, so bildet sich allmählich eine dicke viskose Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrt, man nennt sie festes Leinöl oder Linoxyn. Dieses bildet den wesentlichen Bestandteil des Linoleums, indem es mit gemahlenem Kork, Harzlacken usw. in beheizten Rührwerken gemischt, den Linoleumzement bildet, welcher mittels Walzenpressen auf das Jutegewebe aufgetragen wird.

6. Kautschuksurrogate.

Mit dem Namen Kautschuksurrogate, bez. Faktis, bezeichnet man gewisse elastische Körper, welche durch Einwirkung von Schwefel oder Chlorschwefel auf Öle entstehen. Von letzteren kommen hierzu namentlich in Betracht Leinöl, Kottonöl, Rüböl, Rizinusöl, Trane u. a. m. Man unterscheidet zwischen weißen Faktis, d. i. mittels Chlorschwefel behandeltes Öl und braunen Faktis, d. i. mittels Schwefel behandeltes Öl. Letztere Behandlung erfolgt in der Wärme — 160° C. —, erstere in der Kälte. Der Schwefelgehalt beträgt bei den weißen Faktis 7 bis 8%, bei den braunen 15 bis 17%. Geblasene Öle absorbieren weniger Schwefel. Die chemischen Vorgänge der Faktisbildung sind noch nicht aufgeklärt. Man nimmt jedoch an, daß sich der Chlorschwefel an die doppelte Bindung der ungesättigten Fettsäuren anlagert. Beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge wird Chlorwasserstoff abgespalten und es entstehen ungesättigte Schwefelverbindungen. Bei der Einwirkung von Schwefel scheint eine direkte Addition durch die ungesättigten Fettsäuren vorzuliegen, da Schwefel auf gesättigte Fettsäuren bei gleicher Temperatur nicht einwirkt.

7. Gerberfette und Textilöle.

Das Dégras dient zum Einfetten der gegerbten Leder. Man unterscheidet das sog. Handelsdégras und das echte Dégras. Letzteres ist ein Abfallprodukt der Sämischgerberei. Hierbei werden die geschwellten Blößen mit Tran solange gewalkt, bis sie kein Fett mehr aufnehmen, wobei die Fettsäuren teilweise durch den Luftsauerstoff oxydiert werden. Nachdem der Prozeß genügend vorgeschritten ist, wird das Dégras entweder nach der französischen Methode oder der deutschen, resp. englischen Methode gewonnen[1]. Nach der ersteren

1) Jettmar, Praxis und Theorie der Leder-Erzeugung, S. 270 u. f.

Methode werden die Haute in lauwarmes Wasser getaucht und ausgepreßt, wobei sich ein großer Teil des oxydierten Tranes wieder abscheidet — Moellon dégras — Bei den beiden letzteren Methoden werden die Felle mit Tran gewalkt und in Haufen liegen gelassen, so daß sich durch bloßes Abpressen kein Fett entfernen laßt. Alsdann wascht man die Haute in einer warmen Sodalösung aus, wodurch das Fett teilweise verseift, teilweise emulgiert wird. Nach dem Zerlegen des Waschwassers mit Schwefelsäure resultiert eine klumpige seifenhaltige Fettmasse, — „Weißgerberdégras" —. Beide Produkte kommen heute nur noch wenig in den Handel, da sie sehr teuer sind. Gewöhnlich werden Handelsdégrassorten verwendet, welche aus den verschiedensten Fetten hergestellt werden Die Hauptbestandteile bilden Moellon und Weißgerberdégras, sodann oxydierte sowie gewohnliche Trane, Wollfett, Mineralole, Talg usw Der Moellon unterstutzt das Eindringen der ubrigen Fette in das Leder

Außer den Dégrassorten verwendet man in der Gerberei noch sog. Fettbruhen zum schwachen Fetten der Leder, welche aus einer schwach alkalischen Fettemulsion aus Olivenöl, Tran, Wollfett usw. bestehen, die in einem eigens konstruierten Fettmisch- und Schmelzapparat hergestellt werden

Türkischrotol ist ein beim Farben und Bedrucken der Baumwolle mittels Turkischrot verwendetes dickes, gelb bis gelbbraun gefarbtes Öl, welches man erhalt, wenn man Rizinusol mit konzentrierter Schwefelsaure behandelt Es wirkt dabei als Fixiermittel, indem es der gefarbten Faser einen besseren und höheren Glanz gibt als ihn die ungeolte Faser besitzt Die Darstellung des Türkischrotöls erfolgt in etwa der Weise, daß man z. B. 100 Teile Rizinusol unter standigem Ruhren innerhalb 6 Stunden mit 20 Teilen konz Schwefelsaure versetzt Eine Erwarmung der Masse über 35° C. ist durch kunstliche Kuhlung zu vermeiden, da sonst unerwunschte Nebenreaktionen auftreten, welche sich durch Auftreten von schwefliger Saure bemerkbar machen Es folgt darauf ein wiederholtes Waschen mit lauwarmem Wasser, und alsdann ein solches mit Losungen von Natriumsulfat, bis das Waschwasser nur noch schwach sauer ist. Alsdann werden 10,5 kg 25%ige Ammoniaklösung und 50 l Wasser zugesetzt Statt Ammoniak kann man auch Natronlauge verwenden. Bei der Einwirkung der Schwefelsaure auf das Rizinusöl treten wahrscheinlich ähnliche Reaktionen ein, wie bei der Schwefelsäureverseifung [1]).

Das Handelsprodukt enthält neben wasserunlöslichen bez. ätherloslichen Anteilen — unverändertes Rizinusöl und Rizinolsäure — wasserlösliche Anteile, nämlich Ammoniak, oder Natronsalze der Säuren

1) Siehe Seite 63 u. f

$(HOSO_2OC_{17}H_{32}CO_2)$ ferner $(HO\ C_{17}H_{32}CO_2)C_3H_5OH$ und
Dirizinusolsulfosäure
$HO . C_{17}H_{32}CO_2H$.

Die Zusammensetzung schwankt jedoch je nach den Mengenverhältnissen der verwendeten Schwefelsäure und des Rizinusols An Stelle von Rizinusöl hat man auch Olivenöl, Erdnußol, Kottonol u. a. m zur Fabrikation des Türkischrotöls verwendet, jedoch mit weniger gutem Resultat. Von einem guten Türkischrotöl verlangt man, daß es mit Wasser eine vollständige Emulsion gibt, welche erst nach langerem Stehen Öltropfen ausscheidet. Es soll ferner in Ammoniak vollständig klar löslich sein und auch bei Zusatz von viel Wasser keine Trübung geben. Als Beispiel für die Zusammensetzung eines guten Turkischrotöls sei folgende Analyse angegeben[1]):

In Wasser loslicher Teil der Fettmasse		= 9,5 %
Unloslicher Teil der Fettmasse	Neutralfett	= 1,3 „
	Fettsäure	= 47,2 „
Gesamtfett		= 58,0 %
Ammoniak		= 1,8 „
Gesamtschwefelsäure		= 4,6 „ .

Mit den Namen W o l l ö l e, W o l l s p i c k m i t t e l usw. bezeichnet man alle diejenigen Öle und Ölemulsionen, die von den Wollkämmereien und Wollwebereien zum Schmalzen der Wolle vor dem Spinnen und Weben oder auch zum Anfeuchten der Lumpen vor dem Zerreißen benutzt werden. Als solche werden fette Öle, wie Olivenöl, Schmalzöl, Olein für sich oder auch als Emulsionen dieser Öle mit geringen Mengen Ammoniak oder Soda und Wasser sowie Abkochungen von Karragheen verwendet. Wo es sich um Erzeugung billiger Fabrikate handelt, werden die Öle zum Teil auch durch Mineralöle ersetzt. Gute Wollspickmittel müssen sich beim Waschen wieder leicht entfernen lassen und dürfen daher in erster Linie keine trocknenden Öle enthalten, die zudem leicht Selbstentzündungen hervorrufen könnten. Die Feuergefährlichkeit der Wollöle wird mittels eines besonderen Apparates von Mackey geprüft und werden seitens der Feuerversicherungsgesellschaften den Wollölkonsumenten Extraprämien auferlegt, je nach der Art der Öle, welche zum Schmälzen verwendet werden. Die Analyse eines Emulsionswollöles ist folgende· Wasser = 76,7 %, Öl = 20,9 %, Gummiartige Substanz = 0,7 %, Seife = 0,9 %.

A c e t i n — technisch ein Gemisch von Diacetin und Triacetin — dient in der Kattunfärberei als Lösungsmittel für Farbstoffe. Es wird gewonnen durch Erhitzen von Glyzerin mit Eisessig, wobei sich Mono-, Di- und Triacetin bilden, außerdem entstehen durch Nebenkondensationen der gebildeten Acetine mit Glyzerin Monoacetyldi-

1) B e n e d i k t - U l z e r, Analyse der Fette, S. 384 (1908).

glyzerin, Diacetyldiglycid und Triacetyldiglyzerin entsprechend den Gleichungen

1. $$C_3H_5(OH)_3 + C_3H_5(OH)_2(C_2H_3O_2) = C_3H_5(OH)(C_2H_3O_2) . O\ C_3H_5(OH)_2 + H_2O.$$

2. $$C_3H_5(OH)_2(C_2H_3O_2) + C_3H_5(OH)_2(C_2H_3O_2) = C_3H_5(C_2H_3O_2)_2\ O\ C_3H_5(OH)_2 + H_2O$$

und (mit O-Brücken, oben und unten) $$C_3H_5(C_2H_3O_2)_2C_3H_5(OH)_2 = C_3H_5(C_2H_3O_2)C_3H_5(C_2H_3O_2) + H_2O.$$

3. $$C_3H_5(C_2H_3O_2)_2OH + C_3H_5(C_2H_3O_2)(OH)_2 = C_3H_5(C_2H_3O_2)_2C_3H_5(C_2H_3O_2)OH + H_2O$$
(mit O-Brücke unten)

8. Medizinische Fettpräparate.

Einige jodierte, bromierte und sulfurierte Fette und Öle dienen als pharmazeutische Praparate Bei beiden ersteren dienen vornehmlich Sesamöl, Mandelol und Schweinefett als Ausgangsmaterial, deren Jodierung bez Bromierung durch Einwirkung von Brom und Jodwasserstoff erfolgt Bromipin und Jodipin.

Phosphorole werden durch Auflosen von Phosphor in Ölen und Fetten unter Luftabschluß dargestellt. Ihr Phosphorgehalt beträgt jedoch durchschnittlich nur ca. 1% Sie dienen zu Heilzwecken.

Brausender Lebertran ist ein Dorschtran, der unter Druck mit Kohlensaure gesattigt worden ist, wodurch er einen besseren Geschmack erhalten soll

9. Das Butterfett und die Butter.

Chemisch hierher gehorig, nehmen beide doch gegenüber den anderen Fetten und Ölen in technischer Hinsicht insofern eine Sonderstellung ein, als ihre Gewinnung und Verwertung eher als ein Teil landwirtschaftlicher Industrie zu betrachten ist. Es mag dies als Grund dafur gelten, daß beide erst am Schluß des Kapitels der Technologie der Fette und Öle zur Besprechung gelangen. Das Rohprodukt fur beide ist die Milch, ein Absonderungsprodukt der Milchdruse weiblicher Säugetiere. Die wesentlichen Bestandteile der Milch sind neben Wasser, Eiweißstoffe, Fett, Milchzucker und anorganische Salze. Die prozentuale Zusammensetzung schwankt aber nicht nur ganz erheblich nach der Tiergattung, sondern auch je nach deren Lebensbedingungen der einzelnen Tiere. Nachfolgend Zahlen über die Zusammensetzung einiger Milchsorten.

Kuhmilch:	Maximum	Minimum	Mittel
Spez. Gewicht	1,033	1,029	1,031
Wasser	89,5%	87,5%	87,75%
Fett	4,3%	2,7%	3,4%
Stickstoffsubstanz	4,00%	3,0%	3,5%
Milchzucker	5,5%	3,6%	4,6%
Salze	0,9%	0,75%	0,6%

Ziegenmilch:	Maximum	Minimum	Mittel
Spez. Gewicht	1,036	1,028	1,033
Wasser	90,16%	82,02%	86,88%
Fett	7,55%	2,24%	4,08%
Stickstoffsubstanz	7,5%	3,32%	3,76%
Milchzucker	5,72%	2,8%	4,64%
Salze	1,36%	0,36%	0,85%

In der Milch ist das Fett in Form feinster Fetttropfchen enthalten — ein Liter Kuhmilch soll deren 6000 Milliarden und mehr enthalten — welche sich bei langerem Schutteln oder Stehenlassen oben auf der Milch in Form von Rahm absondern. Das aus der Kuhmilch isolierte Butterfett hat folgende Konstanten:

Spez. Gewicht 0,926—0,940 bei 15°
Schmelzpunkt: 28—33° C
Erstarrungspunkt 19—23° C
Verseifungszahl: 220—229, Jodzahl: 25—36
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 38—40° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 33—37° C.

Neben ca. 0,5 Proz. unverseifbaren fettartigen Stoffen, besteht das Butterfett nur aus Triglyceriden der Fettsauren.

Violette[1]) gibt die **Zusammensetzung des Fettes einiger Butterproben** wie folgt an:

	Gute Buttersorten			Geringe Buttersorten				
Glyceride	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	%	%	%	%	%	%	%	%
Butyrin	6,94	6,09	6,28	5,76	5.28	5,49	5,45	5,00
Caproin	4,06	3,58	3,70	3,39	3,09	3,23	3,10	2,94
Glyceride der flüchtigen Fettsäuren	3.06	3,22	2,96	3,16	3,06	2,53	3,16	3,15
Glyceride nichtflüchtiger Fettsäuren	85,98	86,62	86,60	86,93	88,10	88,10	87,60	88.24

Besonders charakteristisch für das Butterfett ist ihr außergewöhnlich hoher Gehalt an den Glyceriden der flüchtigen Fettsäuren, ihrer Hauptmasse nach besteht er aber aus Stearin und Palmitin neben Oleïn. Die Reichert-Meißlsche Zahl beträgt 4—6%. Das Butterfett

1) Journ. Soc. Chem. Ind. p. 1157 (1890) durch Hefter, Technologie der Fette. 2. Bd. 789 (1908.)

enthält auch in frischem Zustande einen Gehalt an freien Fettsäuren der 4—6 Säuregraden[1]) entspricht Beim Pressen des bei 20° C erstarrten Butterfettes resultieren 45% Butteröl und 55% festes Fett. In der Milch befinden sich die Fetteilchen auch dann noch in flüssigem Zustand, wenn dieselbe unter den Erstarrungspunkt des Butterfettes abgekühlt ist. — Unterkaltung.

Der eigentliche Butterungsprozeß besteht nun darin, durch heftige Bewegung diese Unterkaltung aufzuheben und das Fett zum Gerinnen zu bringen, wobei es zugleich sich zu Butterklümpchen vereinigt Der Butterungsprozeß vollzieht sich am besten bei Temperaturen von 20—22° C., so daß im Sommer eine Kühlung mit kaltem Wasser oder Eis nötig wird

Bei der praktischen Ausführung der Butterbereitung werden sehr verschiedene Methoden angewendet Es wird entweder zunächst der Rahm gewonnen und dieser allein zur Buttergewinnung benutzt oder die Milch gelangt direkt zur Verarbeitung

Bei der Trennung der Sahne von der Milch lassen sich drei verschiedene Verfahren unterscheiden

1 Die Milch wird in flachen Gefäßen (Milchsatten) in einer Schicht von etwa 10 cm Stärke im Milchkeller bei einer Temperatur von 10—12° C so lange sich selbst überlassen, bis der Rahm als konsistente Masse sich an der Oberfläche abgeschieden hat. Es ist dieses das älteste Verfahren.

2. Nach der zweiten Arbeitsweise bedient man sich der Swartzschen Aufrahmgefäße, 40—50 cm hoher Gefäße, die in mit Eiswasser gefüllten Reservoirs aufgestellt werden und eine Temperatur von 2—4° C. erhalten. Die Ausbeute an Rahm ist bei beiden Verfahren die gleiche, jedoch bleibt bei letzterem Verfahren die abgerahmte, blaue, dünne Milch süß, während sie im ersteren Falle sauer wird.

3. In den größeren Betrieben bedient man sich zur Entrahmung der Milch der sog Milchzentrifuge (Rahmschleuder), bei der die Trennung von Rahm und Milch fast momentan erfolgt. Die spezifisch schwerere dünne Milch wird hierbei gegen die äußere Wandung getrieben, während der spezifisch leichtere Rahm nach dem Mittelpunkt gedrängt wird. Der de Lavalsche Separator bewirkt die Entrahmung in kontinuierlichem Betrieb bei ca 300 l Milch pro Stunde, wobei die Magermilch nur 0,2—0,3% Fett zurückhält. Zur Abscheidung der Butter läßt man die so gewonnene Sahne entweder sauer werden oder verwendet sie in frischem süßen Zustand. — Sauerrahmbutter und Süßrahmbutter

Es folgt dann das Schlagen der Sahne oder Milch, um das Butterfett zur Abscheidung zu bringen Man bedient sich hierzu

---

1) D i. ccm Normallauge für 100 g Fett.

im Kleinbetrieb der sog. Butterfasser — Stoßbutterfaß und Rotierbutterfaß — in den großen Meiereien der Butterungsmaschinen.

Die ausgeschiedene Butter erscheint zunachst in Form kleiner Klumpchen, die beim Aufhoren der Bewegung an die Oberflache der Buttermilch steigen. Letztere laßt man durch ein feines Sieb abfließen und spult die Butter zunächst mit kaltem Wasser ab, um anhangende Buttermilch zu entfernen Die Beseitigung der Buttermilch ist von großter Wichtigkeit, da hierdurch der Wohlgeschmack, vornehmlich aber die Haltbarkeit der Butter bedingt ist. Zuletzt unterzieht man dann die Butter noch einer starkeren Bearbeitung in der Butterknetmaschine, z. B. dem Lefeldtschen rotierenden Butterkneter. Beim Salzen der Butter wird das Salz in der Butter selbst gelöst. 100 kg Milch liefern normal.

20,0 kg Rahm, woraus man erhalt
3,56 kg Butter
16,30 kg Buttermilch
0,14 kg Verlust

79,7 kg Magermilch die ergeben:
7,93 kg Käse
71,45 kg Molken
0,32 kg Verlust.

Normale Kuhbutter besitzt folgende Zusammensetzung:

Der Nichtfettgehalt soll 20% (der Wassergehalt 18%) nicht übersteigen. Der Fettgehalt soll nicht weniger als 80% betragen. Der Kochsalzgehalt soll nicht mehr als 2% sein. Die Reichert-Meißlsche Zahl darf nicht unter 20 fallen; die Kottstorfersche Zahl schwankt zwischen 220—240.

Die Butter kommt in den Handel:

1. als Streichbutter, dieselbe enthält Milchteile, in Mittel- und Norddeutschland ist ihr meistens Kochsalz zugesetzt;

2 als Kochbutter, eine geringere Sorte Streichbutter, welche meistens aus kleineren Betrieben stammt, oder durch langes Lagern gelitten hat;

3. als Pack- oder Faktoreibutter; dieselbe wird durch Vermischen verschiedener Buttersorten für den Export hergestellt; meistens werden dabei größere Mengen Salz und Wasser eingeknetet,

4. als Butterschmalz (Schmelzbutter, Rindschmalz); dasselbe wird dadurch erhalten, daß man Butter so lange in geschmolzenem Zustande bei möglichst niedriger Temperatur erhält, bis sich das Wasser und die Eiweißkörper abgeschieden haben; das klare Fett wird abgezogen und filtriert. Da die Milchteile, welche die Ursache der geringen Haltbarkeit der Butter sind, entfernt worden sind, ist das Butterschmalz sehr lange haltbar;

5 als Prozeß- oder Renovated-Butter, dieselbe wird aus alter Butter in der folgenden Weise gewonnen Es wird zuerst Butterschmalz hergestellt, dieses im geschmolzenen Zustande mit Milch zusammengebracht und durchgeblasen, das rahmartige Gemisch wird durch Einspritzen von Eiswasser abgekuhlt und die abgekühlte Masse wird wie gewohnliche Butter geknetet und gesalzen.

Analyse der Fette.

Bezuglich der Methoden der Fettuntersuchung ist zunachst allgemein zu bemerken, daß dieselben in der Regel nicht die Menge eines bestimmten Fettes in einem Fettgemisch oder eines Fettbestandteiles in einem Fett erkennen lassen, sondern sie kennzeichnen nur gewisse chemische und physikalische Eigenschaften der Fette oder das Verhältnis einzelner Bestandteile eines Fettes zueinander, aus denen ein Schluß auf die Art und den Ursprung, sowie die Reinheit des Fettes gezogen werden kann.

Der Gehalt eines Fettes an einem fremden Fette laßt sich, sofern es sich nicht um Mischungen aus bereits bekannten Bestandteilen handelt, in der Regel nur selten, und dann nur annähernd feststellen.

Die analytischen Fettuntersuchungsmethoden teilt man dabei ein in physikalische und chemische. Die ersteren erstrecken sich auf die Bestimmung des spezifischen Gewichtes nach den allgemeinen Methoden, der Bestimmung des Brechungsindex und der Refraktometerzahl mittels des Zeißschen Butterrefraktometers. Weit mehr wie der Schmelzpunkt wird ferner der Erstarrungspunkt der aus dem Fett oder Öl gewonnenen Fettsaure — der Titer — und zwar in folgender Weise bestimmt.

Nachdem das zu untersuchende Fett mittels Lauge gründlich verseift und darauf die Fettsäure durch Kochen mit Schwefelsäure gewonnen worden ist, gibt man die klar filtrierte Fettsäure in ein ca. 3—3½ cm weites und 15 cm hohes Reagensglas Beim Erstarren wird Schmelzwärme frei, weshalb die Temperatur dann eine Zeit lang konstant bleibt Diese an einem in das Reagensglas eingetauchten Thermometer abgelesene Temperatur ist der Titer.

An chemischen Methoden wären ferner zu erwähnen die Wasserbestimmung, Aschebestimmung, die Ermittelung der fettartigen unverseifbaren Bestandteile, sowie des Gesamtfettes.

Bei der Wasserbestimmung werden in der Regel 1—2 g Substanz bei 95—100° C im Wassertrockenschrank zwei Stunden lang getrocknet. Die Ermittelung des Aschegehaltes erfolgt in bekannter Weise. Eventuelle Trübstoffe ermittelt man durch Abfiltrieren des in Petroläther gelösten Fettes durch ein tariertes Filter. Die Ermittelung des Gehaltes an „Unverseifbarem" beruht auf dem Prinzip der Ausschüttelung der Seifenlösung des zu untersuchenden Fettes mittels Petroläthers

Hierbei nimmt dieser das Unverseifbare in sich auf und nach Abdunsten des Lösungsmittels kann alsdann der Gehalt an Unverseifbarem ermittelt werden Das *Gesamtfett* oder besser gesagt der Äther bzw Petrolätherextrakt ist alles das, was sich im Äther oder Petroläther löst Man mischt für diese Bestimmung ca 5 g des Fettes mit der 4—6fachen Menge reinen, fein gemahlenen Gipses und extrahiert sodann im Extraktionsapparat Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels verbleibt das Gesamtfett Auf Grund dieser Bestimmungen ermittelt sich die Zusammensetzung eines technischen Fettes

Weitere Methoden bezwecken die Feststellnug der *Konstanten und Variablen* eines Fettes

Unter *Konstanten* sind diejenigen Zahlen zu verstehen, die für die Natur eines Öles oder Fettes charakteristisch sind und daher in hervorragendem Maße zur Identifizierung einer gegebenen Probe dienen Außer diesen Konstanten lassen sich auch Zahlenwerte ermitteln, die eine Handhabe zur Beurteilung der Qualität einer Probe liefern Diese Zahlen hängen von der Art der Reinigung des Rohproduktes, der Ranzidität, dem Alter und anderen Umständen ab — die Variablen — Die Konstanten umfassen die Bestimmung der *Verseifungszahl* — Koettstorferzahl — d i die Anzahl von Milligrammen Kalihydrat, welche für die Verseifung eines Grammes Fett erforderlich ist, ferner das Jodadditionsvermögen oder die *Jodzahl* der Fette und Öle nach Hübl Dieselbe drückt die von einem Fette absorbierte Jodmenge in Prozenten des angewandten Fettes aus Die Methode beruht auf der Addition von Jod durch die ungesättigten Fettsäuren, und zwar addieren die Fettsäuren

der Stearinsäure-Reihe	0 Atome Jod
„ Ölsäure „	2 „ „
„ Leinölsäure „	4 „ „

Ferner gehört zu den Konstanten die *Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren* oder die Reichert-Meißlsche Zahl, welche die Anzahl Kubikzentimeter von zehntelnormaler Kalilauge angibt, die aus 5 g eines Fettes oder Öles mittels des Reichertschen Destillationsverfahrens erhalten werden Als vierte Konstante wäre noch zu erwähnen die *Hehnerzahl*, welche die Prozente der aus einem Fett oder Öl erhältlichen Menge von unlöslichen Fettsäuren angibt

Die *Untersuchung* der Fette und Öle *auf ihre Variablen* besteht in der Bestimmung der freien Fettsäuren — Säurezahl — welche man entweder ausdrückt in Säuregraden, d i. die Anzahl mg KOH, welche zur Sättigung von 1 g Fett erforderlich sind, oder als freie Säure (Ölsäure) in Prozenten des Fettes Die Äther- oder Esterzahl gibt dem gegenüber die Anzahl mg Kalihydrat an, welche zur Verseifung der neutralen Ester in 1 g des Fettes nötig sind Aus der Esterzahl berechnet sich auch leicht der Glyzeringehalt, indem 1 g KOH 0,5476 g Glyzerin entspricht Das *Molekulargewicht* m einer Fettsäure berechnet sich aus der Säurezahl s derselben nach der Formel $m = \frac{56\,100}{s}$

Zum *Nachweis einzelner Öle in Gemischen*, sowie von *Verfälschungen* der Fette und Öle, besitzt zudem die Fettchemie noch einige Reaktionen — Phytosterin- und Phytosterinacetatprobe, Becchische Probe, Halphensche Reaktion u. a. m. — welche bisweilen zur Erkennung dienen können

Die Seifenfabrikation.

Geschichtliches.

Es ist nicht mit Sicherheit festgestellt, seit welcher Zeit Seife als Mittel zur Reinigung und als Medikament verwendet worden ist. Sichere Nachrichten hierüber reichen nur bis in den Anfang unserer Zeitrechnung. Im Altertum erfolgte das Reinigen der Wäsche durch einfache mechanische Behandlung im Wasser und später unter Mitverwendung von gefaultem Urin (Fullonen), sowie von Holzasche und natürlicher Soda. Während sich später in anderen Ländern, England, Italien und Frankreich, die Seifenindustrie bereits früh zu einer Bedeutung emporarbeiten konnte, die zeitweise zu Monopolisierungen führte, blieb in Deutschland das Seifesieden ein Kleingewerbe untergeordneter Bedeutung, und dies um so mehr, als das Seifekochen aus den Fettrückständen der Küche im eignen Haushalt sich unverhältnismäßig lange erhielt. Hierzu kam, daß den vorgenannten Ländern reichlichere und bessere Rohmaterialien an Soda, Pottasche und Fetten zur Verfügung standen. Erst mit der Einführung der künstlichen Soda und der tropischen Pflanzenfette — welche die Holzasche und den Rohtalg ersetzen mußten — in den 30er bis 40er Jahren vorigen Jahrhunderts war ein Aufschwung in der deutschen Seifenindustrie möglich, die sich heute hinsichtlich Leistungsfähigkeit und Bedeutung den weit älteren Industrien der anderen Kulturstaaten ebenbürtig anreiht. Wissenschaftlich klärte C h e v r e u l bereits anfangs des vorigen Jahrhunderts den chemischen Prozeß der Verseifung auf, während man erst in neuester Zeit sich bemüht in die weiter bei Herstellung der Handelsseifen benötigten Maßnahmen mehr physikalischer Natur ein von handwerksmäßigen Erfahrungen freies wissenschaftlich begründetes System hereinzutragen.

Rohmaterialien.

Da die Seifen als fettsaure Kali- und Natronseifen recht einfache Verbindungen darstellen, so sind die R o h m a t e r i a l i e n d e r S e i f e n i n d u s t r i e recht beschränkte. In Betracht kommen als Basen das Ätznatron und das Ätzkali einerseits und die verschiedenen Fette und Öle neben Harz anderseits; als Hilfsstoffe wären zu nennen die Soda, Pottasche, Kochsalz, Chlorkalium, Wasserglas u. a. m. Die bei der Verseifung der Öle und Fette nach dem Reaktionsschema

$$\underset{\text{Glycerid}}{C_3H_5\left\langle\begin{matrix}OCOR\\ OCOR_1\\ OCOR_2\end{matrix}\right.} + 3\,NaOH = \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_5\left\langle\begin{matrix}OH\\ OH\\ OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Natriumsalz}}{\begin{matrix}ROOONa\\ R_1COONa\\ R_2COONa\end{matrix}}$$

entstehenden fettsauren Salze bilden den Grundbestandteil der Seifen in technischem Sinne. Aufgabe des Seifentechnikers ist es nun, nach

Gewinnung dieser Salze daraus die Stoffe herzustellen, die man nach dem Sprachgebrauch als „Seifen“ bezeichnet. Die verschiedenen unter diesem Namen in den Handel gebrachten Produkte besitzen eine überaus wechselnde Zusammensetzung und sind chemisch nicht definierte einheitliche Verbindungen, sondern zeigen je nach der Arbeitsmethode wechselnde Zusammensetzung.

Von den Einzelfettsäuren, welche in unseren Fetten und Ölen enthalten sind, kommen als Seifebildner im großen und ganzen alle in Betracht, ausgenommen sind die Essigsäure und ihre Homologen bis zu 8 Kohlenstoffatomen, deren Alkalisalze noch keinen Seifencharakter haben. Bei den Seifen unterscheidet man, je nachdem Kali- oder Natronseifen vorliegen, zwischen diesen als Kali- oder Schmierseifen und Natron- oder harten Seifen. Der Fabrikationsgang ist zudem auch ein verschiedener. Als Ausgangsmaterial für die Verseifung liegen entweder die Fette und Öle in natura — Neutralfette in technischem Sinne — vor, oder technische Fettsäuren, gewonnen nach irgendeinem der Fettspaltungsverfahren [1]). Der Nutzen der vorherigen Gewinnung und Verarbeitung der letzteren liegt in der Erzeugung reiner Glyzerine und einer billigeren Verseifung, während man anderseits den erzeugten Seifen noch vielfach nachsagt, daß sie dunkler sind als die Seifen aus Neutralfetten hergestellt. Je nachdem Neutralfette oder Fettsäuren verarbeitet werden, ist die Verseifungsmethode auch eine verschiedene, da erstere nur durch Ätzalkalien sich verseifen lassen, letztere jedoch auch mittels der Alkalicarbonate.

Die Art der Verseifung der Neutralfette mittels Ätznatron hängt von der Natur der Fette ab, die meisten derselben müssen mit dünnen Laugen verseift werden, Kokosöl und Palmkernöl und andere Fette, welche größere Mengen Fettsäuren niedrigeren Molekulargewichtes haben, verseifen sich hingegen direkt mittels starker Laugen. Die Verseifung wird dabei gewöhnlich in der Siedehitze vorgenommen unter Erwärmung mittels direkten Feuers oder Dampfes; wesentliche Vorbedingung für den Eintritt der Verseifung ist eine innige Emulsion zwischen Lauge und Fett. Um dies zu erreichen, wird zunächst mit dünnen ca. 10° Bé starken Laugen „vorgesotten“, worauf man stärkere Lauge von ca. 35° Bé. allmählich zugibt, bis „Verband“ eingetreten ist. Man versteht hierunter den Übergang der noch teilweise getrennten Fett-, Seife- und Laugenmasse zu einem homogenen Seifenleim. In diesem Augenblick ist die Verseifung so weit fortgeschritten, daß gegenseitige Lösung der Massen möglich ist, wodurch zugleich der weitere Verseifungsprozeß wesentlich begünstigt wird. Er erfolgt daher in dieser Zeit oft mit solcher Heftigkeit und unter solcher Wärme bez. Dampfentwicklung, daß die Masse sehr hoch steigt und oft aus dem Kessel läuft, wenn nicht für genügenden

1) Siehe Abschnitt „Glyzerin“.

Steigeraum gesorgt war. Ist bei dem Verseifungsprozeß Verband eingetreten, so ist die Verseifung bald beendet. Man arbeitet mit einem solchen Laugenüberschuß, daß er sich durch ein brennendes Gefühl auf der Zunge (Zungenstich) bemerkbar macht. Bei der Verseifung von Palmkernöl und Kokosöl kann direkt ohne Vorsieden mit 35 bis 40° Bé. starker Lauge gearbeitet werden.

Die Verseifung der Fettsäuren wird wegen der Verbilligung des Verseifungsprozesses mittels Soda durchgeführt. Der chemische Prozeß dieser Methode — sog. kohlensaure Verseifung — ist die Verdrängung der Kohlensäure durch die etwas stärkere Fettsäure unter katalytischer Mitwirkung von Kochsalz[1]). Auch hierbei wird in der Siedehitze gearbeitet in der Weise, daß man die Fettsäure in die siedende Sodalösung langsam einlaufen läßt. Das in der technischen Fettsäure noch vorhandene Neutralfett wird nach der „Sodaverseifung" mittels Ätzlauge verseift. Die benötigten Mengen an Lauge und Soda für die Verseifung von Fetten und Fettsäuren werden auf Grund der analytisch ermittelten Säure und Verseifungszahl berechnet. Die nach dem Krebitzverfahren[2]) bei der Deglyzerinierung gewonnenen Kalkseifen werden gleichfalls durch Kochen mit Sodalösung zu Natronseifen umgesetzt und der entstandene Schlamm an kohlensaurem Kalk durch Auswaschen mit heißem Wasser entseift. Neben der Verseifung auf warmem Wege kennt die Seifenindustrie auch noch die sog. kalte Verseifung. Dieselbe beruht auf der Fettverseifung im Zustand feinster Emulsion — (Globularsaponifikation), wobei diese durch Mitverwendung von Seife bez. Seifenlösung erzeugt wird. In diesem Emulsionszustand nehmen die Fette und Öle die Gestalt von kleinsten Kügelchen an und bieten infolgedessen der Lauge eine große Angriffsfläche. Von dieser Verseifungsmethode wird vornehmlich bei der Erzeugung der sog. kaltgerührten Toiletteseifen Gebrauch gemacht. Eine weitere Verseifungsmethode, welche bisher keine technischen Erfolge gebracht hat, wohl aber für die Zukunft noch Anwendung finden dürfte, ist die Umwandlung der Ammoniakseife mittels Kochsalz in Natronseife und Chlorammon unter Regenerierung von Ammoniak aus dem letzteren nach Art des Ammoniak-Soda-Prozesses[3]).

Bei der Erzeugung der Kaliseifen bietet die Verseifung der Fettsäuren mittels des Kaliumcarbonats keine pekuniären Vorteile gegenüber der Verseifung mittels Kalilauge, weshalb hier die Carbonatverseifung in der Technik unterbleibt. Sowohl die Fette wie die Fettsäuren werden in der Regel mit einer ca. 20° Bé. starken Lauge in der Siedehitze verseift, wobei die Lauge durch Zusatz von Pottasche auf ca. 27° Bé. gebracht (reduziert) wurde.

1) Seifenfabrikant Nr. 89. (1901.)
2) Siehe Abschnitt „Glyzerin".
3) Näheres hierüber u. a. Patentschrift 48 840 Kl. [illegible].

Je nach der Art der Seife, welche erzeugt werden soll, ist der *Fettansatz* ein verschiedener Man unterscheidet dabei zwei Gruppen von Fetten und zwar zwischen den harteren an festen Fettsäuren reicheren Fetten, welche, wie der Talg, Knochenfett, Palmkernöl, Palmol, Kokosol usw, vornehmlich zur Fabrikation der Natronseifen dienen, und den an Ölsaure und anderen flussigen Fettsauren reichen Ölen, wie Leinol, Sesamol, Kottonol, Bohnenol u a. m, welche vornehmlich zur Schmierseifenfabrikation verwendet werden. Seifen aus einem einzelnen Fett herzustellen ist dabei namentlich bei den festen Seifen nicht gut durchfuhrbar, vielmehr werden durchweg Gemische verschiedener Fette und Öle fur den Fettansatz gewahlt Hier die Konjunkturverhaltnisse richtig auszunutzen bei entsprechend richtiger Wahl der Fette ist eins der wesentlichsten Momente, von welchen das pekuniare Gedeihen einer Seifenfabrik abhängt.

Der nach der Verseifung der Fette im Siedekessel sich befindende *Seifenleim* ist eine kolloïdale Seifenlosung in einem alkalihaltigen Lösungsmittel, aus welchem durch Zusatz von Elektrolyten die Seife zur Abscheidung gebracht wird Fur die Seifenindustrie kommt als in dieser Weise wirkendes Salz ausschließlich das *Steinsalz* in Betracht.

Die *Operationen, welche nach der Überfuhrung der Fette und Fettsäuren in ihre Natronsalze zum Fertigmachen der Seife* vorgenommen werden, sind rein physikalischer Natur und beruhen lediglich auf dem Verhalten verschieden starker wässeriger Salzlosungen gegenüber den Seifenlosungen Es ist einmal das rasch abnehmende Losungsvermogen der Seifen in Wasser mit steigendem Salzgehalt und sodann die Fahigkeit des Kochsalzes, Seifenlösungen das Wasser mehr oder minder zu entziehen, wovon hier Gebrauch gemacht wird Je nachdem man diese Eigenschaft des Kochsalzes mehr oder weniger bei der Herstellung der Natronseifen ausnutzt, unterscheidet man die verschiedenen Sorten an Seifen des Handels. Wird dem Kesselinhalt so lange Salz zugesetzt, bis sich eine deutliche Trennung der Seife in zwei Schichten vollzogen hat, so erhält man die *Kernseife*, welche die obere Schicht bildet. Die untere Schicht stellt je nach der Hohe des Salzzusatzes entweder eine seifenfreie Salzlosung vor — *Unterlauge* — oder aber sie enthält bei geringerem Salzzusatz noch mehr oder weniger Seife gelöst — *Leimniederschlag* — Die unter Bildung von Leimniederschlag erzeugten Kernseifen werden als abgesetzte oder geschliffene Kernseifen bezeichnet Bei der Erzeugung der abgesetzten Kernseife enthalten beide Schichten des Kesselinhaltes die Bestandteile fettsaures Alkali, Wasser, uberschussiges Alkali und Salz.

Die *fertige Seife* selbst besteht überwiegend aus fettsaurem Alkali, dem gegenüber die Menge des Wassers und des Salzes zuruck-

tritt, wahrend der Leimniederschlag uberwiegend Wasser und Salz neben kleinen Mengen Seife enthalt.

Vielfach stellt man in der Praxis Kernseife auf Leimniederschlag auch nach dem sogenannten indirekten Verfahren her. Bei diesem wird die Seife zunachst total ausgesalzen. Die Unterlauge, welche die Verunreinigungen des Rohmaterials enthält, wird dann abgelassen und darauf die Seife mit frischem Salzwasser durchgekocht Die Starke desselben ist so gewahlt, daß sich etwas Seife darin auflosen kann, wodurch eine auf Leimniederschlag abgesetzte Kernseife entsteht. Auf dieses zweiphasige System hat Merklen[1]) die Phasenlehre angewendet, wesentlich zu dem Zweck, fur die offenbare Gleichmaßigkeit in der Zusammensetzung der Handelsseifen eine Erklarung zu finden, ohne zu der Annahme fester chemischer Verbindungen nach konstanten Proportionen gezwungen zu sein. Die verschiedenen technischen Seifen, wie sie aus Fettstoffen verschiedener Art gewonnen werden, zeigen ferner gegenuber Salz recht verschiedene Empfindlichkeit Diese hangt ab von der chemischen Beschaffenheit der einzelnen vorhandenen Fettsäuren wie folgende Tabelle zeigt

Tabelle betr. das Verhalten der Natronseifen der Fettsäuren der Reihe $C_n H_{2n} O_2$

Fettsaure	Kohlenstoff Atome im Molekul	Verhalten in der Kälte		Verhalten in der Siedehitze	
		in Wasser	in Kochsalz-Lösung	in Wasser	in Kochsalz-Lösung
Kapronsäure	6	dunnflüssig	dunnflussig	dunnflüssig	dünnflüssig
Heptylsäure	7	"	Gallerte	"	"
Kaprylsäure	8	"	"	"	"
Pelargonsäure	9	"	Kein + Gallerte	"	Teilweise ausgesalzen in gesättigter Lösung
Kaprinsaure	10	"	Kern + Gallerte	" "	Zum größten Teil aus 28° Bé. Salzwasser ausgesalzen.
Laurinsäure	12	Gallerte	Kein	Leim	ausgesalzen aus 17° Bé. Salzwasser
Myristinsäure	14	"	"	"	ausgesalzen aus 9° " Salzwasser
Palmitinsäre	16	"	"	"	ausgesalzen aus 7° " Salzwasser
Stearinsäure	18	"	"	"	ausgesalzen aus 5° " Salzwasser

Dem Verhalten der beiden letzteren Fettsäuren schließen sich die Ölsäure, Leinolsäure, Physetolsaure usw. in der leichten Aussalzbarkeit ihrer Natriumsalze an. Da das Verhalten der natürlichen Fette bezuglich der Aussalzbarkeit ihrer Seifen sich aus dem Einzel-

---

1) Die Kernseifen usw von F Merklen, übersetzt von Dr. F Goldschmidt (1907)

verhalten der einzelnen vorhandenen Fettsäuren zusammensetzt, erklärt sich auch, weshalb das Kokosöl und Palmkernöl Seifen liefert, welche weit schwieriger auszusalzen sind als Talg oder Kottonölseifen. Nach dem Vorschlag von Merklen nennt man die Konzentration derjenigen Salzlösung, in welcher die Natronseife irgend eines Fettes oder Fettgemisches gerade vollständig unlöslich ist, die „Grenzlauge" der betr. Seife Es würde zu weit führen, hier einzelne Prozesse in der Seifenfabrikation weiter vom Standpunkt des Chemikers zu erörtern; so lange es nämlich nicht gelungen ist, diese theoretischen Anschauungen zu einem abgerundeten Ganzen zu gestalten, muß es in der Praxis der Technik der Erfahrung und dem persönlichen Können des einzelnen Seifentechnikers überlassen bleiben, von Fall zu Fall die richtigen Maßnahmen beim Sieden der verschiedenen Seifen zu treffen.

An handelsüblichen Sorten von Natronseifen unterscheidet man Kernseifen auf Unterlauge, Kernseifen auf Leimniederschlag, Eschweger Seifen und Leimseifen. Die Unterschiede der Seifen liegen bei den fertigen Produkten in den Fettgehalten bez den Ausbeuten, die 100 Teile des Fettansatzes ergeben. Diese Ausbeute beträgt bei Kernseifen ca. 150%, bei Eschweger Seifen ca 200 bis 210% und bei Leimseifen 250 bis 500% und darüber. Bei der Fabrikation beruhen die Unterschiede abgesehen von einer verschiedenen Auswahl der Fette in der wechselnd starken Anwendung von Salzen.

Bekanntere Sorten Kernseife sind die Talgkernseife, Marseiller Seife, Oberschalseife, Harzkernseife, Wachskernseife und Oranienburger Kernseife Als Fettansatz für die letztere dient z. B. 600 kg Palmkernöl, 200 kg Talg oder Knochenfett, 200 kg helles Harz und 100 kg Kottonöl, Leinöl oder Olein.

Der Gang der Fabrikation ist dabei kurz folgender: Alle Seifenabfälle sowie Aussud vom Leimniederschlag des vorhergehenden Sudes werden in einen Kessel gebracht und auf einer Lauge von mindestens 20 bis 30° Bé. durchgesotten. Das Laugenquantum zum Aussieden berechnet man auf die ungefähre Hälfte des Ansatzes. Alsdann wird mit dem Palmkernölansatz vorsichtig die Verbindung herbeigeführt. Den größten Teil des Harzes hält man bereit, die Verbindung zu befördern, sie tritt sofort ein, wenn ungefähr die Hälfte des Harzes noch zugegeben wird. Auch wird einem allzuheftigen Steigen beim Eintritt der Verbindung durch das Harz wesentlich vorgebeugt. Zudem hat man Lauge bereit, um ein Übersteigen zu verhindern. Sobald Verband eingetreten ist und die Masse ruhig und gleichmäßig siedet, gibt man nach und nach die fehlende Lauge zu, nebst dem Rest des Ansatzes, also die flüssigen und talgartigen Fette, bis die Seife dick und kraus, jedoch mit merklichem Stich siedet. Bei mäßigem Feuer läßt man noch das fehlende Harz zergehen und richtet danach wieder auf guten Ätzgeschmack ab

Alsdann wird die Seife mittels Salzwassers getrennt, der Kessel einige Stunden zugedeckt und darauf die abgesetzte Kernseife in Formen gebracht. Im Kessel verbleibt der Leimniederschlag. Derselbe wird mit soviel Harz oder einer Fettsäure versetzt, bis das darin noch enthaltene freie Alkali verbraucht ist, worauf mittels Salz vollständig ausgesalzen wird. Es resultiert der Leimkern und die Unterlauge. Ersterer wird für einen weiteren Sud zurückgestellt, die Unterlauge, falls sie genügend Glyzerin enthält, entweder im eigenen Betrieb eingedampft oder an Glyzerinfabriken verkauft. Große Betriebe dampfen alle Unterlaugen ein, um daraus neben dem Glyzerin auch das Salz für den eigenen Betrieb wieder zu gewinnen. Da sich jedoch immer mehr Sulfate in diesem Salz anreichern, wird es auf die Dauer weniger gut verwendbar.

Die *Seifenausbeute* inklusive der aus dem Niederschlag gewonnenen Kernseife ergibt ca. 150%, Harz als Fett gerechnet, was üblich ist. Eine erhöhte Ausbeute erhält man durch sog. *Schleifen der Kernseifen*. Dasselbe besteht in dem Zukrücken von Wasser und verdünnter Lauge zur Seife, welche davon einen Teil aufnimmt. Die Seife wird hierdurch dünnflüssiger. Der Rest der Lauge geht nach unten, indem er zugleich die noch in der Kernseife enthaltenen Verunreinigungen mit nach unten zieht. Geschah das Schleifen in der Form, so entsteht so der sog. Leimboden, welcher sich unter der Seife absetzt. Durch das Schleifen wird eine Marmorierung der Seife verhindert, während man dagegen eine marmorierte Seife erhält, wenn man den strotzigen Kern ohne Schleifen in der Form der Ruhe überläßt. Es bildet sich alsdann der Kern und Fluß, d. i. ein kristallisierter Teil, enthaltend vorwiegend Stearin und palmitinsaures Natron und ein nichtkristallisierter — vorwiegend aus ölsaurem Natron bestehend. In diesem befinden sich dann alle in den Rohstoffen vorhanden gewesenen Verunreinigungen und Farbstoffe. Um die Marmorierung noch stärker hervortreten zu lassen, färbt man den Seifenkern vielfach noch künstlich durch Zusatz von Ultramarin, Ocker, Bolus, Frankfurter Schwarz u. a. m. Zur weiteren Vermehrung der abgesetzten Kernseifen verwendet man entweder eine Füllung aus Wasserglas, Sodalösung und Talkum oder eine durch Lösen von 1 Teil Kristallsoda in 2 bis 3 Teilen Natronwasserglas von 38° Bé. bereitete Füllung. Ebenfalls findet Wasserglas, mit 20° Bé Lauge auf 28° Bé gestellt, sowie eine Füllungskomposition aus 103 Teilen Wasserglas, 19 Teilen 22grädiger Sodalauge, 2 Teilen 10gradiger Pottaschelauge, 7 Teilen Chlorkalium und 5 Teilen Kristallsoda Verwendung. Die Füllungen werden den Seifen untergekrückt, jedoch erfordert es viel Aufmerksamkeit und Erfahrung stets gute Resultate zu erreichen. Die Zahl der auf diese Weise aus den verschiedensten Fettansätzen und Füllungen hergestellten Seifensorten ist naturgemäß eine recht große.

Die *Halbkernseifen oder Eschweger Seifen* sind wässerige Seifenlösungen — Seifenleime — denen bei Siedetemperatur

nur so viel Salz zugesetzt wird, daß bei dieser Temperatur noch keine Abscheidung eintritt Die Konzentration der Losung und die Hohe des Salzgehaltes wird aber so gewählt, daß das System beim Erkalten in zwei Phasen zerfallt und sich so in das bekannte System Seife-Leimniederschlag umwandelt Infolge der hohen Viskositat der nur halbflüssigen Masse bei tieferer Temperatur findet auch hier kein scharfes Absetzen von Schichten statt, sondern es bildet sich wieder nur eine Marmorierung. Was die Zusammenstellung des Fettansatzes fur die Eschweger Seifen betrifft, so geht man stets am sichersten, wenn man sie aus $^{1}/_{2}$ Palmkernol und $^{1}/_{2}$ tierischen oder harten Pflanzenfetten, wie gebleichtem Palmöl usw., herstellt

Das Sieden kann nach drei Verfahren vorgenommen werden.

1 Ein Teil der Fette wird zunächst als Kern vorgesotten, dieser auf eine 20gradige Lauge, der auf je 100 kg 25 kg calc Soda zugesetzt sind, gesetzt und alsdann mit Kokosol oder Kernol auf Leim versotten unter Mitverwendung von Salzwasser von 5° Bé.

2. Nach dem zweiten Verfahren wird stets ohne Aussalzung im Leim gesotten

3. Nach einem weiteren Verfahren wird zunächst eine Kernseife erzeugt und diese durch Carbonate, Salz und Wasserglas verleimt.

Ein Ansatz für eine Eschweger Seife ist z B. folgender 500 kg Kernöl, 250 kg Talg, 250 kg Knochenfett; 1000 kg Ätznatronlauge 25° Bé., 200 kg Wasserglas, 150 Talk, 150 Wasser Das Färben der Eschweger Seifen erfolgt mittels Frankfurter Schwarz, Knochenkohlenstaub, Bolus, Ultramarin u a. m. Die Ausbeute beträgt je nach der Siedemethode 210—215%. Man nahm fruher an, daß die Eschweger Seife eine chemische Verbindung nach stochiometrischen Verhältnissen mit hohem Gehalt an Kristallwasser sei, in welcher auf 10 Mol. fettsaures Natron 1 Mol. kohlensaures Natron enthalten ist. Diese Auffassung ist aber unrichtig Da ein Geringes zu viel oder zu wenig an Salzen, sowie ein unrichtiger Fettansatz ein Mißlingen der Fabrikation dieser Seifensorte zur Folge haben kann, so erfordert es vieljährige Übung, eine stets gleichmäßige Eschweger Seife herzustellen

Leimseifen stellen erstarrte Losungen von Seifen in salzhaltigen Medien dar. Die Verdünnung dieser Lösung hinsichtlich Seife kann ohne Schädigung der Festigkeit um so weiter getrieben werden, je mehr Salz die Seife enthält. Das Existenzgebiet dieser Seifen findet nur eine Grenze in der Stabilität der konstituierenden fettsauren Salze, da bei zu hohem Salzzusatz schließlich eine Aussalzung eintreten muß. Die Ausbeute an Seife schwankt bei diesen Produkten daher in den weitesten Grenzen — 250—1000 und mehr Prozent. —

Folgende Tabelle gibt einige Zahlen betr Ausbeute, Art der Füllung usw von Leimseifen[1]):

Ausbeute der Leimseife	Cocosol	Palmkernol	Talg	Harz	Natronlauge von °Bé	Wasserglas	Pottaschlösung von °Bé	Sodalosung von °Bé	Salzwasser von °Bé.	Wasser
Weiße mit 220 %	200 o	200	40	—	250 v 30	65	—	—	9 v. 24	10
Gelbweiße mit 250 %	—	200	—	40	204 v. 30	65	—	—	9 v. 24	10
Gelbe mit 275 %	—	200	—	40	204 v 30	110	—	—	9 v 24	10
Bis 275 %	90	—	10	—	60 v 36	—	65 v 30	—	40 v. 21	—
	85	—	15	—	60 v 36	—	40 v 28	25 v 24	40 v 20	—
	—	90	10	—	60 v 36	—	30 v 30	35 v 22	40 v. 20	—
300—350 %	100 o	100	—	—	84 v 30	—	100 v. 30	—	46 v 24	—
	100 o	100	—	—	84 v. 30	30	80 v. 30	—	15 v 24	—
400—800 %	100	—	—	—	84 v. 30	50	100 v 30	—	100 v. 22	—
	100	—	—	—	84 v 30	200	300 v 35	—	100 v 23	30

Auch die Leimseifen lassen sich nach ihrem Ansehen in zwei Gruppen teilen in glatte Seifen und in marmorierte Seifen. Alle Leimseifen lassen sich auf direktem Wege herstellen, jedoch ist die Fabrikation der Leimseifen mit nur 220—250% Ausbeute eine andere als diejenige der Seifen mit hoheren Ausbeuten, da man von ersteren noch kernseifenahnliches Aussehen verlangt. Unter Mottledseifen — auch Eschweger III genannt — versteht man gut marmorierte Leimseifen mit Ausbeuten von 320—700%.

Hier wie sonst meist ublich weiter Einzelvorschriften für die Herstellung einzelner dieser Seifenarten zu geben, erscheint aus dem Grunde nicht geboten, weil hierdurch eine dem Nichtfachmann erkennbare Logik in dem Arbeitssystem nicht geboten werden kann. Auf Grund außerer Merkmale, die sprachlich allgemein verständlich kaum ausgedruckt werden konnen, regelt der Praktiker die Arbeit hinsichtlich des Zusatzes der einzelnen Ingredienzien, bis die Seife als fertig erkannt wird

Über die Marmorbildung und Struktur der Seifen geben zwei Arbeiten von Shukoff einige Aufschlüsse[2]). In ersterer Arbeit wird zunachst gezeigt, daß sich die Eschweger Seife, sowie die Leim- und Mottledseifen bei längerem Stehen bei einer Temperatur, welche höher liegt als ihr Schmelzpunkt, in 2 resp. 3 Schichten trennen. Aus den Analysen ergab sich, daß die obere Schicht 68—70% reine Seife und 0,7—2% nicht an Fettsäure gebundenes Alkali enthält, dagegen die untere Schicht 21—39%, reine Seife und 4—8% ungebundenes Alkali. Die obere Schicht ist also eine reine Kernseife, sowohl

1) Seifenindustrie von Dr Eger Seite 141 (1907).
2) Seifenfabrikant Nr. 28 (1899), Nr. 31 (1901).

des hohen Gehaltes an reiner Seife als auch der unbedeutenden Menge der fremden Salze wegen. Die untere Schicht muß dagegen als eine hochgefullte Leimseife angesehen werden, was ihr kleiner Gehalt an reiner Seife und bedeutender Gehalt an fremden Salzen beweist Die mittlere Schicht ist noch eine Mischung der beiden ersten. Dieses beweist die Annahme, daß diese Seifen eine Mischung von Kern- und Leimseifen sind. Eine weitere Folge dieses Befundes fuhrt zum Begriff einer Struktur der Seife, worunter Shukoff eine gesetzmaßige Verteilung der verschiedenen Bestandteile versteht. Die Marmorbildung wird dabei in folgender Weise erklärt: Hat eine Eschweger Seife genügend Wasser- und Salzlosungen erhalten, so beginnt aus dem homogenen Seifenleim sich Kernseife auszuscheiden; die Seife siedet dick und fangt an, „Rosen" zu brechen. Läßt man die Seife in diesem Stadium langere Zeit bei 100° C. stehen, so kann man eine fast vollstandige Trennung der beiden Bestandteile — Kern- und Leimseife — erzielen, formt man aber die Seife, so wird durch das Erkalten die Leimseife immer dickflüssiger und hindert dadurch die einzelnen Kernseifeteilchen emporzusteigen. Schließlich erstarrt die Leimseife ganz fest und schließt in sich die Kernseifeteilchen ein. Die Farbe ist am Anfang mehr oder weniger regelmäßig zwischen den einzelnen Kernseifepartikeln verteilt, fangt aber allmahlich an, in der noch flussigen Leimseife niederzusinken und sich in einzelnen Marmorflecken anzuhäufen

Die Herstellungsweise der verschiedenen im Handel vorkommenden Seifen, welche unter Verwendung von Kali erzeugt werden, weiche Seifen oder Schmierseifen, ist durchweg die gleiche und erfolgt nach gleichen Regeln Ein Unterschied besteht in Bezug auf das verwandte Fettmaterial und je nachdem man reine Kali- oder auch Natronlauge mit versiedet. Man unterscheidet danach vier Sorten Schmierseife:

1 glatte, transparente Seife,
2. transparente Seife mit Kunstkorn (Kunstkornseife),
3 transparente Seife mit Naturkorn (Naturkornseife),
4 perlmutterartig durchsetzte Seife (Silberseife).

Die Fabrikation dieser Seifen verlangt je nach der Jahreszeit eine verschiedene Behandlung, um möglichst gleich beschaffene Produkte zu erhalten Namentlich ist für jede Jahreszeit ein besonderer Fettansatz zu wahlen, ferner der richtigen Alkalität stets große Aufmerksamkeit zu schenken, wie auch das richtige Verhältnis event. zugesetzter Natronlauge mit der Jahreszeit wechselt. Die vier vorgenannten Sorten Seife erhalten im Handel, je nachdem sie rein oder gefüllt sind, in den verschiedenen Gegenden verschiedene Handelsnamen. Glatte Ölseife wird besonders am Rhein und in Nordwestdeutschland konsumiert, Naturkornseife findet in Nord- und Ostdeutschland den großten Absatz, während Silberseifen im ganzen deutschen Reiche angetroffen werden Allgemein sind Schmierseifen

in verschiedenen Salzlösungen gelöste weiche Seifen, welche zum größten Teile aus flüssigen Ölen und Fetten mittels vorwiegend Ätzkali hergestellt sind. Der Name „Schmierseife" kommt wohl daher, daß die Seife bei der Verwendung auf die zu reinigende Wäsche aufgeschmiert wird. Zu diesem Zweck muß sie natürlich andere Beschaffenheit haben als Riegelseifen — Natronseifen —. Die Seife wird deshalb so dargestellt, daß sie mehr Wasser hält als gute harte Seife Bei Natronseifen verflüchtigt sich dasselbe allmählich zum größten Teil; vorwiegend mittelst Ätzkali dargestellte Seifen hingegen binden das Wasser weit fester Zugleich durch die Verwendung weicher Öle und auch durch die Anwesenheit von Pottasche wird erreicht, daß die Kaliseifen für längere Zeit ihre Weichheit und Geschmeidigkeit beibehalten ohne einzutrocknen.

Für die hygroskopischen Eigenschaften der Kali- und Natronseifen verschiedener Fettsäuren geben folgende Zahlen einen Anhalt

100 Teile trockenes ölsaures Kalium ziehen aus der Luft	162	Teile	Wasser	an,
100 Teile trockenes palmitinsaures Kalium ziehen aus der Luft .	55	„	„	„
100 Teile trockenes stearinsaures Kalium ziehen aus der Luft . .	30	„	„	„
100 Teile trockenes ölsaures Natrium ziehen aus der Luft .	12	„	„	„
100 Teile trockenes palmitinsaures Natrium ziehen aus der Luft . .	8	„	„	„
100 Teile trockenes stearinsaures Natrium ziehen aus der Luft	7,5	„	„	„

Ungefüllte Schmierseifen enthalten so viel Wasser, daß die Ausbeute ca. 240 beträgt, d h. 100 Teile Neutralfett geben 240 Teile Schmierseife. Die Zusammensetzung einer reinen Schmierseife ist daher theoretisch etwa die folgende

Fettsäureanhydrid . .	= 38,7 %
Kaliumoxyd (K_2O) . .	= 6,84%
Glyzerin und Wasser .	= 54,46%
Sa	100,00%

Die normale technische Ausbeute einer technisch-reinen Schmierseife beträgt jedoch ca. 250%, der Grund hierfür liegt in der steten Mitverwendung geringer Mengen Salze, besonders Pottasche, um der Schmierseife die richtige Konsistenz zu geben. Zu bemerken wäre hier, daß reine Schmierseifen mit Ausbeuten von z. B. 140%, hergestellt durch Verseifen von Ölen mit starker Kalilauge, dünnflüssig sind. Fügt man Wasser hinzu, so wird bis zu Ausbeuten von 230 bis 240% die Seife dicker; bei weiterem Wasserzusatz tritt dann wieder stärkere Verflüssigung auf.

Das Füllen der Schmierseifen erfolgt gleich wie bei den Natronseifen zur Erhöhung der Ausbeute, wodurch jedoch meist die Qualität der Seife leidet So weite Grenzen, wie es das Füllen von Natronseifen zuläßt, bestehen jedoch hinsichtlich der Schmierseifen nicht, da eine Schädigung an Konsistenz und Ansehen auf keinen Fall eintreten darf. Das Füllen findet gewöhnlich statt, wenn die Seife auf etwa 75—80° C abgekühlt ist. Als Vermehrungsmittel finden namentlich Chlorkalium, Wasserglas und Kartoffelmehl Verwendung

Die Herstellung einer glatten Leinölschmierseife geschieht etwa in folgender Weise

Am Abend werden 1000 kg Leinöl nebst 400 kg Lauge von 20° Bé in den Kessel gebracht. Andern Tags wird Feuer darunter gemacht und Öl und Lauge ab und zu einmal durchgekrückt Sobald die Masse genügend heiß ist, wird sich unter Krücken gleich Emulsion bilden, die Masse anfangen, sich etwas zu heben, durcheinander zu schieben, und der Verband eintreten Letzteres erkennt man daran, daß eine herausgenommene Probe keine Lauge mehr fahren läßt, sondern als dicke, gleichmäßige Schmiere vom Spatel läuft. Nachdem ein guter, inniger Verband festgestellt ist, muß man der Masse alsbald, damit sie nicht wegen Laugenmangels dick werden kann, wieder 300 kg Lauge von 20° Bé. zusetzen, läßt diese dann unter schwachem Feuer sich wieder gut verbinden und gibt weitere 300 kg 20grädige Lauge in den Kessel. Bei etwas stärkerem Feuer werden jetzt der Masse in 3 bis 4 Portionen noch ca 650 kg 28grädige Lauge zugesetzt, wobei zu beachten ist, daß eine Portion immer erst gut mit der Masse verbunden sein muß, bevor man die nächstfolgende zugibt. Ist auch diese Laugenmenge vollständig in den Kessel gebracht, was in etwa einer Stunde erfolgt ist, so wird sich unter der dünnen Schaumdecke eine dunkle, ziemlich klare Masse, der „Seifenleim“, zeigen. Eine jetzt mit dem Löffel auf Glas gesetzte Probe zeigt sich zwar im Augenblick ebenfalls klar, aber noch sehr dünn und fadenziehend („spinnt“), jedoch erhält sie erkaltet ein trübes Ansehen und wird gallertartig. Der auf der Seife befindliche Schaum, wie auch die noch dünne, fadenziehende Glasprobe liefern dem Sieder den Beweis, daß noch viel überschüssiges Wasser („Phlegma“) in der Seife enthalten ist Um dies zu entfernen, verstärkt man das Feuer, läßt die Seife hochsieden und tüchtig dampfen. Wenn die Seife keinen Schaum mehr hat und sich eine aufgenommene Glasprobe leicht häufelt, so wird mit Abdampfen aufgehört und abgerichtet, d. h. man überzeugt sich, ob die völlige Verseifung des Öles bei genügender Laugenmenge erfolgt ist. Hat die Seife schon zu viel Lauge, so muß man nach und nach der siedenden Seife so lange Öl zusetzen, bis eine aufgenommene Glasprobe die Zeichen richtiger Abrichtung erkennen läßt — Blume und Laugenring —.

Der eigentliche Fabrikationsgang bei allen noch so verschieden bezeichneten Sorten Schmier-

seife ist genau der gleiche, wie der vorbeschriebene, nur wechseln Fettansatz und Verhaltnisse zwischen Kali- und Natronlauge.

Neben den Seifen für Haushaltungszwecke bilden die Seifen fur gewerbliche Zwecke, insbesondere fur die Textilindustrie, einen sehr bedeutenden Industriezweig und es gibt namentlich in Westdeutschland eine großere Zahl von Seifenfabriken, welche fast ausschließlich sich mit der Herstellung von Spezial-Seifen für die Textilindustrie befassen. Auch die Textilseifen zerfallen in Riegelseifen — Natronseifen — und Faßseifen — Kaliseifen.

Bei ihrer Darstellung handelt es sich durchweg um die Erzeugung reiner moglichst neutraler Seifen besonderer Eigenschaften. Von diesen ist je nach dem Verwendungszweck der sog. Trubungspunkt der Seifenlosung von besonderer Wichtigkeit, d. h des Punktes bez. der Temperatur, bei welcher sich eine Seifenlösung bestimmter Konzentration zu truben, d. i. gallertartig zu erstarren beginnt. Vor Herstellung der Textilseifen muß daher der Fabrikant wissen, welchen Zwecken die Seife dienen soll, wie sie verwendet wird, und welche Eigenschaften sie besitzen muß. Der Fettansatz muß dabei variieren und die Verseifung aufs exakteste ausgefuhrt werden. Die Siedemethoden an sich sind jedoch die gleichen wie bei der Fabrikation der Haushaltseifen

Das Bestreben, moglichst helle Seifen zu erzeugen, hat, abgesehen von der vorhergehenden Bleichung der Fette, in neuerer Zeit dazu gefuhrt, auch die Seifen vor der Trennung zu bleichen Das älteste hier verwendete Mittel ist das unterchlorigsaure Natron, welches der Seife untergekruckt wird. Der leicht auftretende an Kreosot oder Karbolsaure erinnernde Geruch läßt aber eine allgemeinere Anwendung nicht zu. Ein gleicher Geruch kann auch leicht auftreten bei Verwendung von Pallidol, d i. Natrium oder Ammonpersulfat als Bleichmittel. Die Innehaltung bestimmter Vorschriften ist bei Verwendung desselben als Bleichmittel absolut erforderlich. Ferner sind das Dekrolin und Blankit der badischen Anilin- und Sodafabrik als Bleichmittel auch fur Seifen in Vorschlag und Anwendung gebracht worden Bezüglich der Wirkung ist zu bemerken, daß, gleich wie bei der Bleichung von Fetten und Ölen, es ein Universalbleichmittel nicht geben kann, weshalb die Urteile über die einzelnen Seifenbleichmittel auch verschiedene sind. Erfolge werden immerhin erzielt und das Aufsuchen weiterer Bleichmittel für Seifen bietet ein Gebiet weiterer Forschung.

Das Formen der Seifen: Dasselbe erfolgt bei den Natronseifen meist in Seifenformen, d. i. schmiedeeiserne Kästen, welche aus einem Boden und vier Seitenwänden bestehen, die gegenseitig in gehobelte halbrunde Nuten eingreifen und mittels Schraubzwingen untereinander befestigt werden. Der Inhalt der Seifenformen beträgt

etwa 100 Zentner und die Auskühlung dauert 10 bis 14 Tage Um zunächst noch ein gutes Absitzen der Seife zu erzielen, werden die Formen in den ersten Tagen vielfach nach außen mit Matratzen bekleidet, um eine langsame Abkühlung zu erzielen

Abb 10 zeigt eine solche mit Matratzen belegte Seifenform.

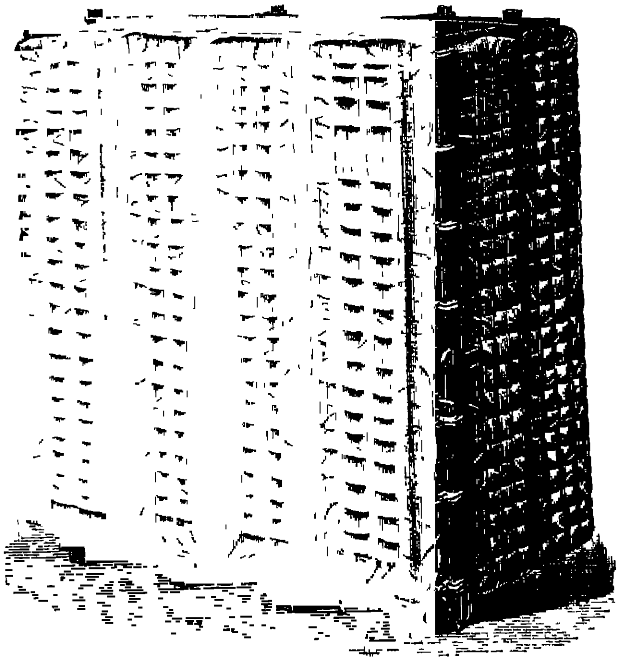


Abb 10
Seifenform, mit Matratzen belegt.

Ferner seien hier ergänzend noch Abbildungen gebracht von einem Siedekessel und einem Rührwerk für Kessel, in welchen Schmierseife gesotten wird. — Abb. 11 und 12.

Ist die Seife in der Form erstarrt, so werden die Seitenwände entfernt und der Seifenblock zunächst mittels Stahldraht in sog. Fällblöcke zerlegt Diese gelangen auf Schneidemaschinen zur Zerlegung in Seifenriegel und Stücke. Die Maschine kann dabei auf die verschiedenen Stärken und Längen der Seifenstücke eingestellt werden.

Abb. 13 zeigt eine solche Seifenschneidemaschine.

Das weitere Pressen der Stücke, um ihnen eine bestimmte Form und Aufschrift zu geben, geschieht mittels der Seifenpressen, wovon Figur 14 eine Abbildung gibt

Es liegt in der Natur der Sache, daß diese Art der Seifenkuhlung und Zerkleinerung mancherlei Übelstande mit sich bringt. Zunachst ist die Zeitdauer der Abkuhlung eine unverhältnismäßig lange, und sodann ergibt die Zerkleinerung so viel Abfall kleiner unbrauchbarer Stucke, daß ein erheblicher Teil der Seife wieder in den Seifenkessel wandern muß. Es geht daher das Bestreben in neuerer Zeit dahin, die Abkuhlung der Seife in kurzer Zeit zu ermoglichen und dabei zugleich der Seife eine Form zu geben, daß Abfall vermieden wird. Es ist das Verdienst von A Klumpp, Lippstadt, hier zuerst eine brauchbare Seifenkuhlpresse erfunden

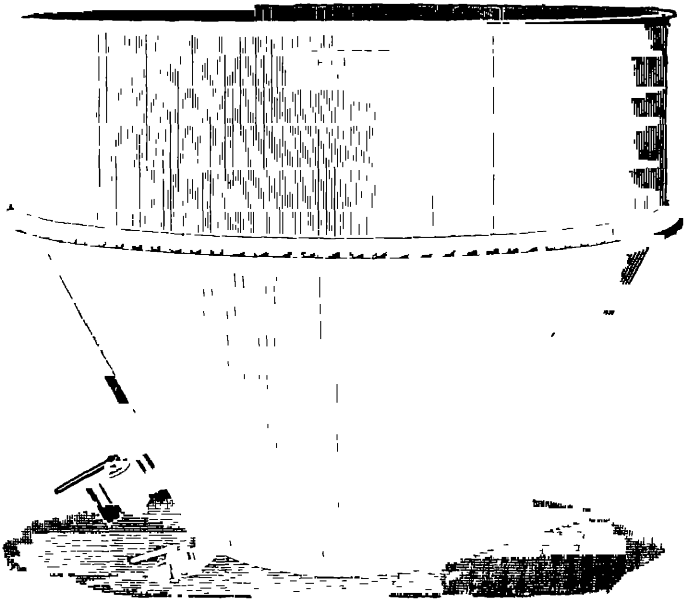


Abb. 11
Seifen-Siede-Kessel

zu haben, der in rascher Nachfolge alsdann eine ganze Reihe anderer Konstruktionen folgte. Das Prinzip ist bei allen das, die flüssige Seife unter Druck in kleine Formräume zu geben und sie hier unter Druck mittels außerer Wasserkuhlung zum Erkalten zu bringen Die sich auf die Dauer wohl allgemein einfuhrende Apparatur ist diejenige nach Art der Filterpresse.

Abb 15 zeigt eine solche Seifenkühlmaschine.

Da die Kühlplattenflachen mit Nickelblech belegt sind, so sind die Seifenplatten, welche auf Schneidemaschinen weiter zerlegt werden, spiegelblank, was den Riegeln und Stucken ein gefälliges Aussehen gibt. Die Einführung der Seifenkühlmaschinen bedeutet für die

mechanische Bearbeitung der Seifenmasse einen ganz bedeutenden Fortschritt.

Eine weitere recht beachtenswerte Neuerung auf dem Gebiet der Umwandlung der fertigen flussigen Natronseifenmasse in handelsfähige Ware ist das D. R. P Nr. 203 193 betr. Verfahren zur Herstellung von

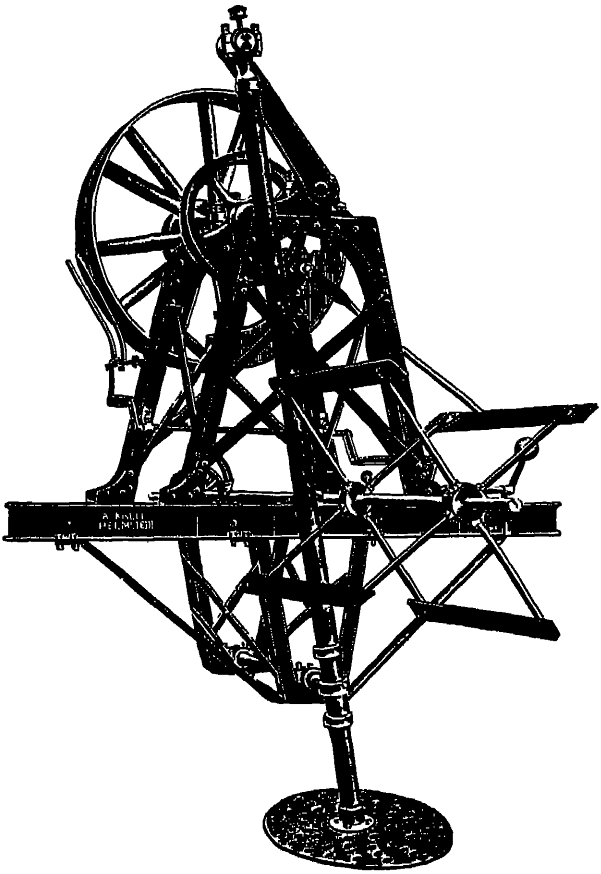


Abb 12
Rührwerk für Siedekessel der Schmierseifenfabrikation

Seifenpulver aus wasserhaltiger Seife durch Zerstauben der in einem Druckbehalter erhitzten Seife, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssige Seifenmasse durch von unten in den Druckbehälter eingeführten Dampf hoch erhitzt und dann unter Aufrechterhaltung des Dampfdruckes ausgeblasen wird. Demgegenuber war bisher die Herstellung reiner Seifenpulver recht umständlich. Eine Zerkleinerung mittels Reib- oder Mahlmaschinen war erst möglich, wenn die Seife

von einem Wassergehalt von ca. 25% bis auf 6 bis 7% ausgetrocknet worden war Dem entsprechend enthielten diese Seifenpulver auch nur geringe Mengen Wasser und waren als Handelsartikel

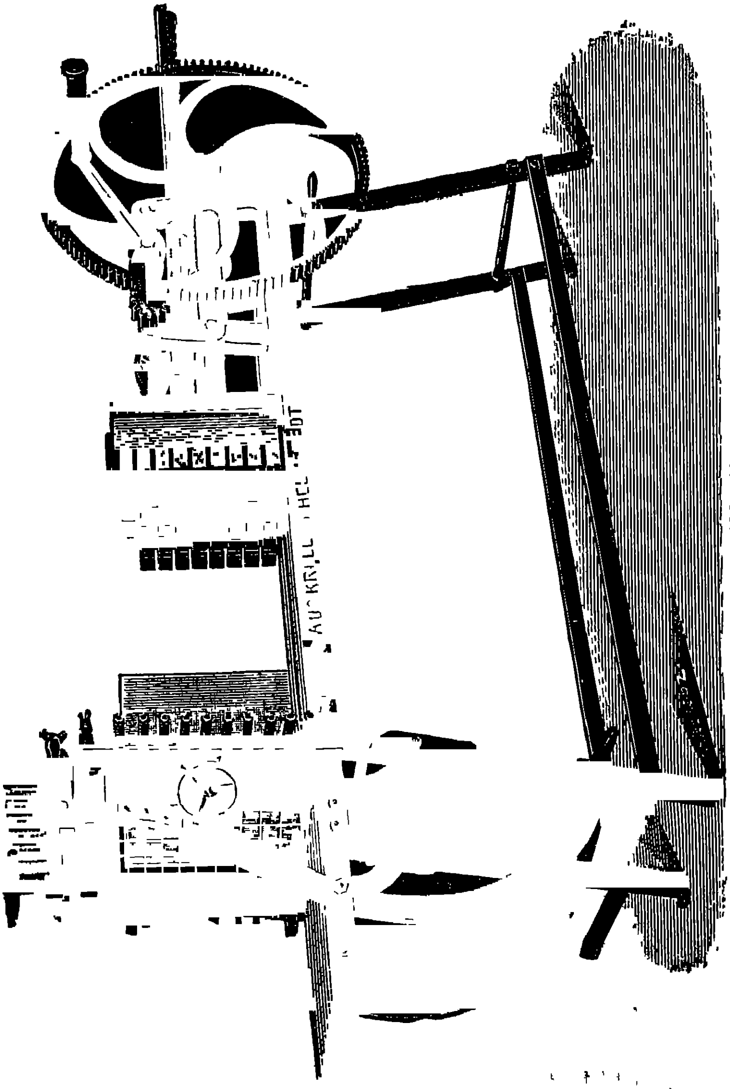


Abb 13 Seifenschneide-Maschine

zu teuer. Nach dem Verfahren des D. R. P Nr 203 198, gelingt demgegenüber die Herstellung von Seifenpulvern mit solchen Fett- und Wassergehalten, wie sie normale Kernseifen aufweisen. Da selbst

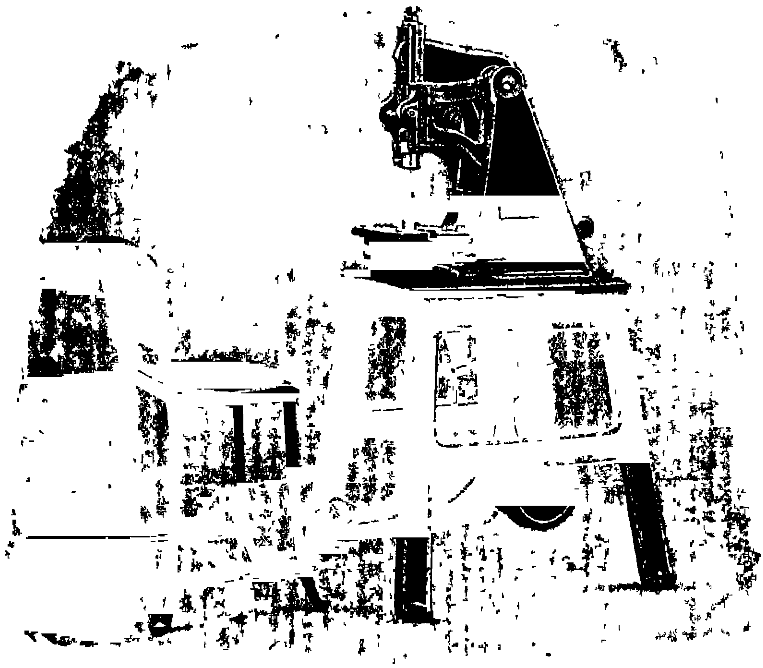


Abb 14
Seifenpresse

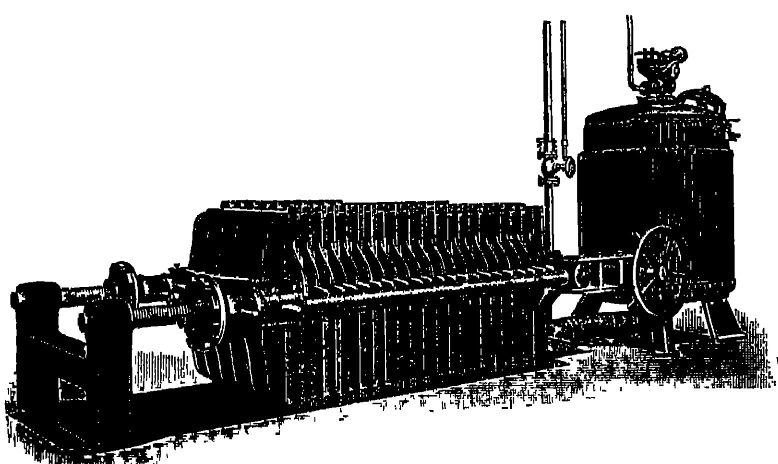


Abb. 15
Seifenkühlmaschine.

kleine Anlagen in einer Stunde mehrere 1000 kg flüssiger Seife zu handelsfertigem Seifenpulver umwandeln konnen, verdient auch dieses Verfahren die große Beachtung in der Seifenindustrie. Auch zur Herstellung von Waschpulvern und anderen seifenhaltigen Produkten ist das Verfahren in gleicher Weise geeignet.

Wahrend die handelsfertige feste Seife sich außerlich, abgesehen von einer Eintrocknung, auch bei langerem Lagern nicht wesentlich verandert, ist bezüglich der Schmierseifen eine zweckentsprechende Lagerung und Fastage absolutes Erfordernis, um die Konsistenz der Seife zu erhalten Hierzu benotigt es kuhler vor Frost geschützter Raume, welche auch nicht feucht sein dürfen. Selbst die beste Kaliseife wird dunn und schmierig, wenn sie eintrocknet, das gleiche gilt von der Seife, wenn sie erfroren ist. Als Fastage benutzt man gut ausgetrocknete Holzkubel und Fasser, in neuerer Zeit auch Blecheimer und Blechwannen. In diese wird die noch heiße Seife direkt eingefüllt.

Neben den Seifen bilden seit einer Reihe von Jahren sogenannte Seifenpulver oder Waschpulver Seifenpräparate, welche im Nebenbetrieb fast von jeder Seifenfabrik hergestellt werden, mit deren Erzeugung sich aber auch bedeutende Fabriken allein beschaftigen Es handelt sich hierbei um Produkte in Pulverform, welche 5 bis 40% Fettsaure in Form von Seife enthalten neben Soda und Wasser. Die Analyse eines solchen guten Seifenpulvers ist folgende:

Fettsaureanhydrid	= 33,4%
Gebundenes Alkali (Na_2O)	= 4,6%
Soda (Na_2CO_3)	= 26,7%
Kochsalz . . .	= 0,7%
Sulfat (Na_2SO_4) . . .	= 0,3%
Wasser . . .	= 34,3%

Die Herstellung ist eine recht einfache. Man kocht zunächst aus geeigneten Fetten einen Seifenleim und ruhrt dann calcinierte Soda unter bis eine innige Mischung erfolgt ist Alsdann zieht man nach der Abkuhlung die breiige Masse ab und laßt sie in flachen Formen erkalten. Man hat es dabei in der Hand, durch den Zusatz von weniger oder mehr an Soda, Wasser und eventl. Wasserglas ein seifenreicheres oder -armeres Produkt anzufertigen. Bedingung ist, daß die erstarrte Masse ohne vorherige Trocknung mahlbar ist. Man benutzt zum Zerkleinern Seifenpulvermühlen mit Vorbrecher und Mahlwalzen. Es folgt hierauf eine mechanische Absiebung grober Teile. Zum Verstäuben der flussigen Masse eignet sich auch in bester Weise das Verfahren des D. R. P. Nr. 203 193 Die Seifenpulver bilden auch durchweg die Hauptmasse der sog modernen Wasch- und Bleichmittel, d. h. Seifenpulver, denen ein haltbares Superoxydsalz, insbesondere Perborat in kleinen Mengen zugesetzt ist. Der bei Verwendung dieser Waschpräparate frei werdende aktive Sauersoff soll die Rasenbleiche ersetzen und die Wasche weiß machen Ein abschließendes Urteil über

den Wert und die Haltbarkeit derartiger Produkte besteht jedoch z. Z noch nicht. Das erste derartige Produkt — reines Seifenpulver und Natriumsuperoxyd — in geschützter Blechpackung kam unter dem Namen „Ding an sich" in den Handel Jetzt ist jedoch, wie bereits bemerkt, das immerhin nicht ungefährliche Natriumsuperoxyd durchweg ersetzt durch Perborat, welches dem Seifenpulver mechanisch einverleibt wird. An seifenfreien Waschpulvern wären hier noch kurz zu nennen Henkels Bleichsoda — eine Mischung von Soda und Wasserglas, Lessive Phenix, welches gleichfalls vorwiegend aus Soda und Wasserglas besteht, sowie Sodex, welches Soda mit 25% Wasser ist Es herrscht dabei vielfach die Ansicht, daß Gemische von Soda und Wasserglas weit größere Reinigungskraft besitzen als Soda allein; ob auch die Erhaltung der Wäsche eine gleich gute ist, ist jedoch recht fraglich.

4. Die Fabrikation der Toiletteseifen bildet einen besonderen Zweig der Seifenfabrikation, der meist von der Erzeugung von Haushaltseifen getrennt, in besonderen Fabriken ausgeübt wird in der Regel in Verbindung mit der Fabrikation von Parfüms und kosmetischen Präparaten Auch bezüglich des Absatzgebietes herrscht in kaufmännischer Hinsicht ein wesentlicher Unterschied Während sich für die meisten Haushaltseifenfabriken das Absatzgebiet nur auf einen näher gelegenen kleinen Teil Deutschlands erstreckt, bietet der Absatz für Toiletteseifen hierin keine Grenzen und diese bilden auch einen nicht unbedeutenden Exportartikel. Bei den Toiletteseifen unterscheidet man auf Grund der Fabrikationsweise und auch des äußeren Aussehens zwischen drei Arten von Toiletteseifen, den pilierten Seifen, den Transparentseifen und den Kokosseifen. Der Hauptwert der besseren Toiletteseifen liegt zudem meist nicht in den Seifen selbst, sondern in den zugesetzten Parfüms, die reine oder gemischte, teils natürliche, teils synthetisch dargestellte ätherische Öle sind

Die Hauptmenge aller guten Toiletteseifen bilden die pilierten Seifen Zu ihrer Erzeugung benötigt es zunächst der Darstellung einer neutralen Grundseife Auf die Auswahl des Fett-Rohmaterials und die Darstellung selbst ist große Sorgfalt zu legen. Zur Verwendung gelangt vorwiegend Rindertalg neben geringeren Mengen Kokosöl und gute Öle. Diese werden zunächst verseift und ausgesalzen. Zur Erzielung vollständiger Verseifung wird darauf der Seifenkern erneut in dünner Lauge gelöst und einige Stunden durchgesotten, worauf wieder vorsichtig ausgesalzen wird. Diese Operation wird oft ein drittes, selbst ein viertes Mal wiederholt, um eine reine vollständig verseifte Kernseife als Grundstoff für die weitere Verarbeitung zu haben. Bei der letzten Trennung des Seifenleimes arbeitet man dabei so, daß man etwas Leimniederschlag erzeugt. Die Seife wird darauf geformt und zum Erstarren gebracht. Alsdann wird sie in Riegel geschnitten und auf Hobelmaschinen in dünne Späne zerlegt. Diese werden darauf in geeigneten Trockenapparaten bei niederer Tempe-

ratur unter Luftzufuhrung getrocknet. Die genugend trockenen Seifenspane werden darauf mit gelosten Farbstoffen und den gewünschten Parfums versetzt und damit auf Piliermaschinen zu einer homogenen Masse verknetet. Nach dem weiteren Durchgang durch die Seifenstrangpresse oder Peloteuse gewinnt die Seife wieder die Gestalt von Seifenriegeln, welche zerlegt und in Stucke gepreßt werden.

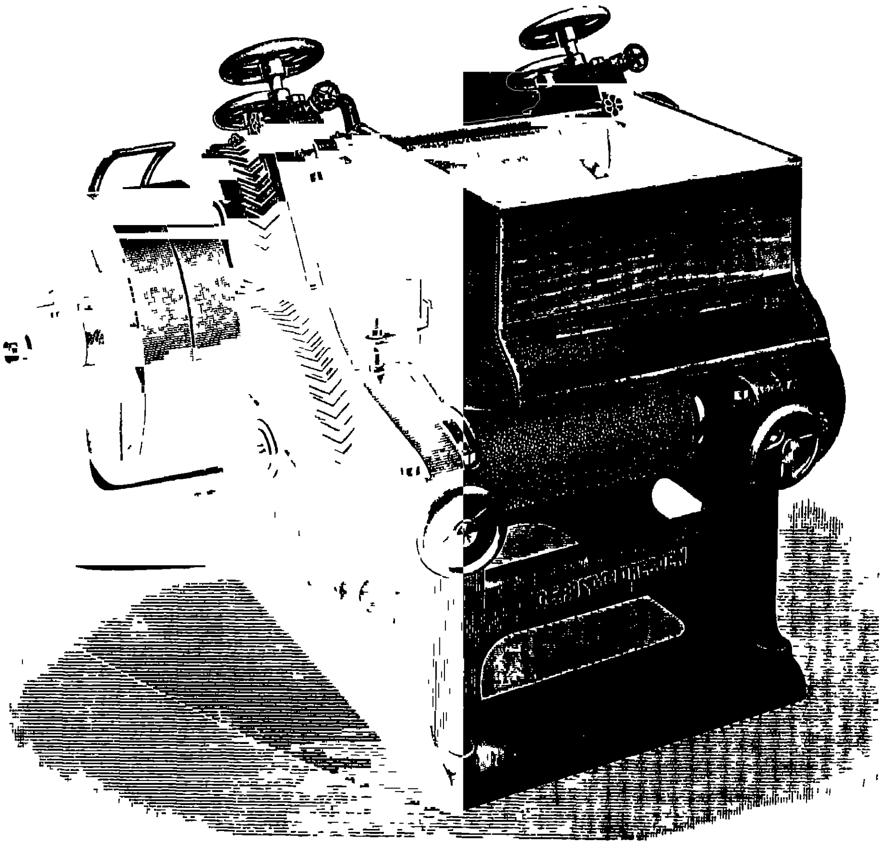


Abb 16
Piliermaschine.

Bei den uberfetteten Seifen erfolgt vor dem Pilieren noch ein Zusatz von 5 bis 10 % Lanolin, auch werden den Seifenspänen bisweilen noch andere Substanzen zugemischt, teils zur Vermehrung der Masse, teils um den Seifen besondere Eigenschaften zu geben — Medizinische Seifen —.

Abb. 16 gibt die Abbildung einer Piliermaschine.

Abb. 17 zeigt eine Seifenstrangpresse oder Peloteuse.

Die Herstellung der Transparentseifen beruht auf der Eigenschaft alkoholischer Seifenlösungen zu einer klardurchsichtigen Masse zu erstarren. Als Fette verwendet man neben Talg und Kokosöl gern etwas Rizinusöl und ersetzt den Alkohol zum Teil durch Glyzerin. Die Fette werden zunächst mit der nötigen Natronlauge verseift bei Temperaturen von 70 bis 75° C. unter Zusatz eines Teils des Alkohols. Nach eingetretener Verseifung fügt man den Rest an Alkohol, Glyzerin sowie Farbe und Parfüm hinzu und formt den vollständig klaren Leim. Diese Seifen werden vielfach mit Zuckerlösungen gefüllt, welche die Transparenz nicht beeinflussen.

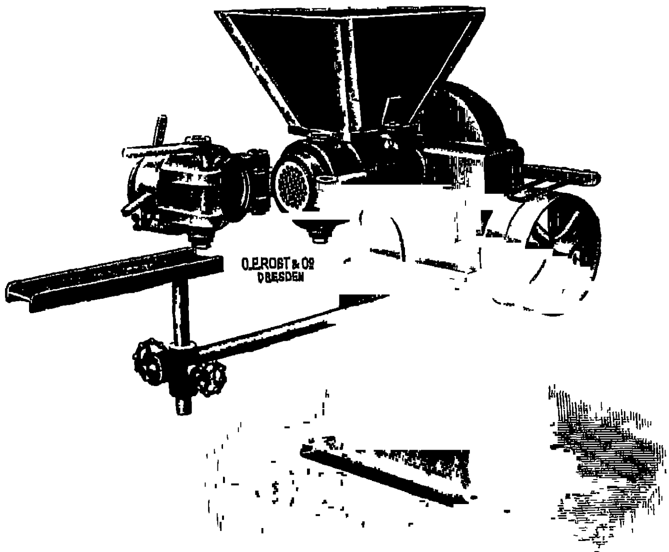


Abb. 17
Seifenstrangpresse.

Die Fabrikation der kaltgerührten Toiletteseifen beruht auf der Eigenschaft des Kokosöls für sich oder mit anderen Fetten gemischt beim Zusammenrühren mit starker Lauge unter Selbsterwärmung zu verseifen. In Ausübung des Fabrikationsverfahrens verfährt man so, daß man 100 Teile Kokosöl mit 50 Teilen Natronlauge von 40° Bé. so lange innig miteinander verrührt, bis die Masse „auflegt", d. h. so dick geworden ist, daß die vom Spatel ablaufende Masse sich auf den Kesselinhalt auflegt ohne gleich damit zu zerlaufen. Nun wird Farbe und Parfüm zugesetzt, noch einmal innig verrührt, die Masse in Formen gegeben und letztere gut zugedeckt sich selbst überlassen. Die Menge der Lauge genügt nicht zur vollständigen Verseifung, so daß ein Teil des Fettes unver-

seift bleibt Dieses gibt der Seife eine genügende Weichheit, um sie schneiden und pressen zu können, da die vollständig verseifte Kokosseife hierfür zu spröde ausfallen würde. Da die Kokosseifen sehr aufnahmefähig für Salzlösungen sind, können diese Seifen in hohem Maße gefüllt werden Die Parfümierung ist auch eine weniger zarte wie bei den pilierten Seifen, da nur solche künstlichen Parfüms verwendet werden können, welche gegen Alkali widerstandsfähig sind. Durch Vermischen verschieden gefärbter angerührter Kokosseifenmassen oder Unterrühren von kleinen Abfällen verschieden gefärbter Seifen entstehen die bunten oder marmorierten Kokosseifen

Wasserunlösliche Seifen, vornehmlich Kalkseifen, finden in Verbindung mit Mineralölen vielseitige Verwendung in der Fabrikation der Wagenschmieren Medizinische Verwendung findet das Bleipflaster oder Diachylonpflaster Es wird dargestellt aus gleichen Teilen Olivenöl und Schweineschmalz und feingepulverter Bleiglätte, indem man letztere mit $^1/_5$ ihres Gewichtes destilliertem Wasser anreibt und das Gemisch aller Bestandteile auf mäßigem Feuer unter bisweiligem Zusatze von Wasser und fortwährendem Umrühren so lange kocht, bis die Pflasterbildung vollendet ist

5. Über die Wirkung der Seife als Reinigungsmittel sind mancherlei Arbeiten erschienen und Theorien aufgestellt worden, welche die Wirkung teils auf chemischem, teils auf physikalischem, teils auf beiden Gebieten suchen. Das Verhalten der Seifen bei Gegenwart von viel Wasser studierte Krafft[1]) in eingehender Weise. Bei seinen Versuchen wählte Krafft hauptsächlich das Natriumpalmitat. Je 2 g wurden in verschiedenen Versuchen mit der 200, 300, 400 bis 900fachen Menge reinen Wassers aufgekocht, wobei immer starkes Schäumen eintrat und die Flüssigkeit eine trübe, augenscheinlich äußerst feine Tröpfchen von geschmolzener freier Fettsäure in Suspension haltende Lösung vorstellte, etwa einer mit Wasser sehr stark verdünnten Milch vergleichbar. Beim Erkalten schied sich stets eine kristallinische perlmutterglänzende Masse aus. Eine Analyse dieser Salzabscheidungen ergab folgende Zahlen:

1 Teil Natriumpalmitat wurde aufgekocht mit	Natron-Gehalt des beim Erkalten ausgeschiedenen Salzes
0 Teilen Wasser	8,27 % Natron
200 „ „	7,01 „ „
300 „ „	6,84 „ „
400 „ „	6,60 „ „
450 „ „	6,32 „ „
500 „ „	6,04 „ „
900 „ „	4,20 „ „

1) B B 1747 u f. (1894.)

Beim Lösen in der neunhundertfachen Menge Wasser findet also eine Spaltung des Natriumpalmitates in Ätznatron und Natriumbipalmitat statt. Analog dem Palmitat verhält sich das Stearat und das Oleat. Während aber die sauren fettsauren Alkalien der beiden ersteren Säuren erst in der Wärme sichtbar zerlegt werden in freie Fettsäure und normales Salz, ist dies beim sauren ölsauren Natron schon bei gewöhnlicher Temperatur der Fall. Mit der Abnahme des Molekulargewichtes der Fettsäuren nimmt auch der Grad der Spaltung ab und man kann z. B. aus Kaprinsäure eine auch bei starker Verdünnung neutrale Seife herstellen, welche ohne Spaltung alle Eigenschaften einer Seife zeigt. Hieraus muß geschlossen werden, daß die Seifenwirkung nicht im wesentlichen auf die Erscheinung der Spaltung der technischen Seifen in freies Alkali und saures Salz zurückzuführen ist. Über die emulsionierende Wirkung der Seife berichtete Quincke[1]) und Donnan[2]) und auf diese, wie auch auf das leichte Benetzungsvermögen der meisten Gegenstände durch Seifenlösungen ist vornehmlich die reinigende Wirkung der Seife zurückzuführen. Die Seifenwirkung ist daher vorwiegend eine physikalische, benetzende und emulgierende, wobei erst in zweiter Reihe der Einfluß des vorhandenen freien Alkalis und der freien Fettsäure oder des sauren Salzes bei dem Reinigungsprozeß in Betracht kommt.

Auch über den Desinfektionswert der Seifen gehen die Ansichten verschiedener Autoren stark auseinander. Die ausführlichste Bearbeitung dieser Frage brachte eine Arbeit Reichenbachs über die desinfizierenden Bestandteile der Seifen[3]). Die Untersuchungen ergaben dabei, daß die Kalisalze der gesättigten Fettsäuren eine beträchtliche Desinfektionswirkung besitzen, hingegen die Salze der ungesättigten Fettsäuren an und für sich bei der Desinfektionswirkung der Seifen nicht in Betracht kommen. Auch hinsichtlich der Seifen der einzelnen Fettsäuren ergaben sich wesentliche Unterschiede; die größte Desinfektionswirkung besitzt das palmitinsaure Kali, während mit der Abnahme der Molekulargröße im allgemeinen auch ein Schwächerwerden der Wirkung zu beobachten war. Die Desinfektionskraft der Seifen ist zudem keine einfache Wirkung des vorhandenen Alkalis, denn sie erwies sich viel stärker, als sie im günstigsten Falle vom Alkali allein ausgeübt werden kann. Es ist vielmehr anzunehmen, daß Alkali und fettsaure Salze bei gemeinsamer Einwirkung eine gegenseitige Erhöhung ihrer Desinfektionskraft bewirken und zwar eine stärkere Erhöhung, als sie durch dieselben Mengen in einer gleich starken Lösung desselben Mittels hervorgebracht worden wäre.

Bei der Untersuchung der Seife ist die Ermittelung

---

1) Wiedemanns Annalen [2] 53, 593.
2) Zeitschrift f. physikal. Chemie 31 Bd. S. 43 (1899.)
3) Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten, S. 296 u. f. (1908.)

des Gehaltes an vorhandenen Fettsäuren insofern die wichtigste als dieser den Hauptwert der Seife ausmacht

Nach der Konventionsmethode werden 10—20 g Seife in warmem Wasser gelöst und alsdann im Scheidetrichter mit einem genügenden Überschuß verdünnter Schwefelsäure zersetzt Hierauf schüttelt man die abgeschiedene Fettsäure mit Petroläther aus, trennt und dunstet die Fettlösung ab Die Wasserbestimmung erfolgt durch Trocknen der mit Sand verriebenen Seifenmasse bei 100—105° C Als Einwage dienen 5—6 g Die Ermittelung des Gesamtalkalis geschieht in der Weise, daß man ca 5 g Seife mit $^1/_2$ N Schwefelsäure zerlegt und die noch vorhandene Säure mit Lauge zurücktitriert Die Differenz entspricht der vorhandenen Menge Gesamtalkalis Die Menge des an Fettsäure gebundenen Alkalis ergibt sich aus der Verseifungszahl bzw Neutralisationszahl der isolierten Fettsäuren

Zur Bestimmung des freien Alkalis werden 5—10 g Seife in etwa 300—400 ccm destilliertem Wasser gelöst und mit 15 ccm konzentrierter neutraler Chlorbariumlösung heiß gefällt Die ausgefallene Barytseife mitsamt dem Bariumcarbonat wird bis zum Zusammenballen kurze Zeit auf freier Flamme erhitzt, dann abfiltriert und das Filtrat mit $^n/_{10}$ Salzsäure titriert

Prüfung auf Zusätze Als solche kommen sowohl organische wie anorganische in Betracht, die beide in den meisten Fällen alkoholunlöslich sind Bezüglich der prozentualen Bestimmung und genaueren Analyse dieser Zusätze, wie auch bezüglich weiterer bei Seifen in Betracht kommenden Untersuchungen muß auf die Spezial-Literatur verwiesen werden [1])

Die Glyzerinfabrikation:

Geschichtliches.

Das Glyzerin wurde zuerst von Scheele (1780) bei Bereitung eines Bleipflasters entdeckt. Chevreul ermittelte seine Zusammensetzung, Pelouze und Redtenbacher studierten seine Eigenschaften. Berthelot gelang mit Hilfe des Glyzerins und der Fettsäuren die Synthese der Fette, die auch von Pelouze und Gèlás ausgeführt wurde. Da die Fette als Triglyceride das einzige Rohmaterial für die Gewinnung des Glyzerins bilden, so konnte erst mit der gesteigerten Produktion von Stearinsäure zur Kerzenfabrikation in der Mitte der 30er Jahre vorigen Jahrhunderts die Gewinnung des dabei als Nebenprodukt auftretenden Glyzerins einen Aufschwung nehmen Erst seit dieser Zeit fand das Glyzerin in der Technik Beachtung und die mannigfache Verwendung, welche es sehr bald und immer mehr fand, hat nicht allein eine bedeutende, stets zunehmende Produktion von Glyzerin veranlaßt, sondern auch bewirkt, daß es immer reiner, ja teilweise selbst chemisch rein fabrikmäßig dargestellt wird Bis gegen das Ende vorigen Jahrhunderts bestand das Ausgangsmaterial fast ausschließlich aus dem in der Stearinindustrie bei der Fettspaltung gewonnene Glyzerinwasser, während das in großen Mengen bei der

1) Einheitliche Untersuchungsmethoden, herausgeg. vom Verband der Seifenfabrikanten (1910).

Seifenfabrikation entstehende Glyzerin teils in den Seifen verblieb, teils in die Unterlaugen ging, welche nur in recht beschränkten Mengen einer weiteren technischen Verwertung zugeführt wurden. Erst der andauernd hohe Marktpreis des Glyzerins seit etwa 10 bis 15 Jahren ließ auch in weiteren Kreisen der Seifenindustrie die Frage auftreten, ob es nicht rationeller sei, das Glyzerin vor der Seifenbildung durch Spalten der Fette in Glyzerin und Fettsäure nach Art der Stearintechnik abzuscheiden. Hand in Hand damit gingen auch ernsthaftere erfolgreiche Bestrebungen, aus den glyzerinhaltigen Unterlaugen ein gutes Glyzerin zu gewinnen. Man unterscheidet auf Grund dieser beiden Ausgangsprodukte für die Glyzeringewinnung zwischen Saponifikatglyzerinen und Laugenglyzerinen, neben geringeren Mengen Destillationsglyzerins, erhalten aus den „sauern Wässern", die bei dem Säureverseifungsprozeß entstehen.

Die Glyzerinfabrikation zerfällt in drei Phasen, erstens die Fettspaltung, d. i. die Zerlegung des Fettmoleküls in Glyzerin und freie Fettsäure unter Gewinnung der Glyzerinwasser, zweitens die Konzentration dieser Glyzerinwässer auf ca. 28° Bé., Rohglyzerin und drittens die Raffination bez. Destillation dieses Rohglyzerins.

Die Fettspaltung. Die erste Fettspaltungsmethode, bei welcher eine Gewinnung der Glyzerinwasser möglich wurde, war die von de Milly im Jahre 1831 bei der ersten Stearinfabrikation eingeführte Verseifung der Fette mittels Ätzkalk. Anfänglich benutzte man 15% der Base, bis sich fand, daß 8 bis 9% Kalk (9,5 ist die theoretische Menge für animale Fette) genügten, wenn die Verseifung in bedeckten Bottichen ausgeführt wird, und wenn die Masse bei der Verseifung gut durcheinander gearbeitet wird. Erwärmt wurde mit Dampf von 130 bis 150° C. Nach 8 bis 9 Stunden war die Verseifung beendet und das glyzerinhaltige Wasser konnte abgezogen werden. Die Ausbeute war naturgemäß eine geringe, da die Kalkseife große Mengen Glyzerin zurückbehielt. Aus diesen Gründen ging das Bestreben dahin, den Verbrauch an Kalk weiter einzuschränken und es war de Milly, der gleichfalls fand, daß der Kalkzusatz auf 4% ermäßigt werden könne, wenn das Gemisch von Fett, Kalk und Wasser einer höheren Temperatur ausgesetzt würde. Die ersten, welche so industriell die Kalkverseifung unter Druck durchführten, waren de Milly und Motard. Der erste Apparat war ein Eisenautoklav, bestehend aus einem vertikalen Zylinder mit Boden und Deckel, die halbkugelförmig gewölbt waren. Der Deckel enthielt zudem ein Mannloch. Gespalten wurde bei $3^1/_2$ Atm. und die Erwärmung erfolgte mittels direkten Feuers. Eine weitere Verbesserung dieses Verfahrens wurde durch die Vervollkommnung der Apparatur möglich und führte nach einem Bericht von Gautier de Caubry de Milly im Jahre 1860 in seiner Fabrik die Zersetzung der Fette schon vermittels 2% Kalk und unter einem Druck von 8 Atm. aus. Hiermit war die Basis der Autoklaven Fettspaltung gegeben, des Verfahrens, welches sich in der Stearinindustrie allge-

mein behauptet hat und zum Teil auch in der Seifenindustrie seine Anhänger hat. Da die Nachfrage nach Glyzerin immer mehr stieg, strebte man danach, dasselbe möglichst vollständig und leicht, sowie rein zu gewinnen. Neben dem Kalk wurde auch Magnesia als Base, sowie Zinkoxyd und Zinkstaub eingeführt. Der mit geringen Mengen Kalk, Magnesia usw. bei höheren Temperaturen durchgeführte Verseifungsprozeß ist in chemischer Hinsicht lediglich als eine Wasserverseifung anzusehen, bei welcher infolge Lösung der sich zunächst bildenden Seifen dieser Basen in der Fettmasse der Verseifungsprozeß durch Bildung emulsionsartiger Schichten begünstigt wird. Die als Endprodukt sich beim Erkalten ausscheidenden Seifen sind neutrale Seifen. Der Prozeß der Autoklavenspaltung der Fette erfolgt nun technisch in nachstehender Weise:

Das Schmelzen der Fette ist stets die erste Operation; dieses erfolgt in einem Schmelzbottich, in welchen das feste Fett hineingegeben wird. Aus Barrels wird das Fett durch Ausblasen in den Behälter entleert. Es folgt nun zunächst ein Waschen des Fettes mittels heißen Wassers. Alsdann läßt man das Fett je nach örtlicher Anordnung entweder direkt in den Autoklaven laufen, oder man bedient sich hierzu eines Montejus. An Autoklaventypen kann man der Form nach unterscheiden:

1. Vertikal gestellte Zylinder, 2. horizontal gestellte Zylinder oder 3. kugelförmige Autoklaven. Der vertikal gestellte Apparat wird meist so aufgebaut, daß $^2/_3$ seiner Höhe unterhalb des Bodens des Arbeitsraumes sich befindet. Die beiden anderen Typen stehen frei auf einem Gestell. Dimensionen der zylindrischen Autoklaven sind z. B. folgende:

Menge des zu verseifenden Fettes	Durchmesser in m	Höhe in m
2000 kg	1,10	6,0
1200 kg	1,10	3,7

Die Autoklaven bestehen aus 15—20 mm starken Kupferblechen. Auf dem Deckel des Apparates befindet sich allgemein ein Sicherheitsventil, Manometer und Hahn zum Entweichen der Luft. Der Hahn für den Dampfeintritt, sowie derjenige für den Fettaustritt sind verschieden angebracht. Man ist dabei jedoch meist darauf bedacht den Dampf von unten aus in die Masse einzuleiten, damit er sich nach aufwärts bewegt und so die Masse durchmischt. Zu gleichem Zweck hat man bisweilen auch noch ein besonderes Rührwerk in die Autoklaven eingebaut.

Nachdem das Fett in den Autoklaven gelassen ist, wird das mit Wasser angerührte Spaltungsmittel — Kalk, Magnesia, Zinkoxyd usw. oder auch Seifen dieser Basen — zugegeben und nunmehr durch einströmenden Dampf allmählich eine Spannung von ca. 6—8 Atm. erzeugt. Der Autoklav verbleibt unter dieser Spannung während eines Zeitraumes von 6—8 Stunden. Ist nach dieser Zeit eine möglichst vollständige Zerlegung der Fette erfolgt, so wird der Dampfeintritt in den Autoklaven abgestellt.

Nachdem man darauf den Druck auf 1—2 Atm. hat zurückgehen lassen, wird die Masse durch diesen Innendruck nach Öffnen des Ent-

leerungshahnes nach außen befördert. Um dabei jedes Verspritzen zu vermeiden, kann das Ende des Entleerungsrohres mit einem kleinen kupfernen Apparat versehen sein. Bei demselben wird die Masse durch die Löcher eines inneren Rohres nach der Innenseite eines dieses umgebenden weiteren Rohres geworfen, längs welches sie ruhig in das E n t l e e r u n g s b a s s i n fließt. Dieses besteht in einem mit Dampfschlange versehenen, mit Bleiplatten ausgelegten Eisenbassin. In diesem trennt sich die Masse, einige Zeit der Ruhe überlassen, in eine untere Schicht von Glyzerinwasser und eine obere Fettmasse. Das Glyzerinwasser wird nunmehr abgezogen und die Fettmasse zur vollständigen Gewinnung des Glyzerins noch einmal mit siedendem Wasser gewaschen.

Über die **Geschwindigkeit der Verseifung** bei der Autoklavierung mit 3% Kalk unter 10 Atm. Druck geben die folgenden Zahlen ein Bild:

Es wurden in Freiheit gesetzt in		Verseift wurde	$\frac{1}{3}$ Stadttalg, $\frac{2}{3}$ Australtalg	Verseift wurde Talg
1/2 Stunde	58,3% Fettsäure	1 Stunde	35,5% Fettsäure	38,6% Fettsäure
1 „	71,9% „	2 „	76,0% „	77,4% „
2 „	85,7% „	3 „	77,4% „	83,9% „
3 „	93,6% „	4 „	84,7% „	87,5% „
4 „	95,6% „	5 „	88,6% „	88,6% „
5 „	96,2% „	6 „	90,8% „	89,3% „
6 „	97,2% „	7 „	94,0% „	93,0% „
7 „	97,5% „	8 „	97,4% „	97,5% „
		9 „	97,9% „	98,1% „
		10 „	99,1% „	98,6% „
		12 „	99,3% „	

Der Beginn der Zersetzung der Fette geschieht rasch, doch verlangsamt sich die Spaltung späterhin immer mehr und mehr. Da man in der Praxis genötigt ist, die Zeitdauer der Verseifung zu begrenzen, so ist auch immer eine gewisse Menge unzerlegten Fettes nach Beendigung der Operation vorhanden. Die prozentuale Höhe dieses unverseiften Fettes hängt dabei nicht allein ab von der Menge und Art der Base und der Höhe des angewendeten Druckes, sondern auch im wesentlichen von der Art der Fette selbst.

Bei einem Molekulargewicht von 890 eines Fettes, welchem annähernd die meisten Fette und Öle entsprechen, beträgt bei vollständiger Spaltung die theoretische Glyzerinausbeute 10,34%. In der Technik verringert sich diese Ausbeute jedoch um ca. 1,0—1,5% infolge der unvollständigen Spaltung und auch der Bildung von Mono- und Diglyceriden.

Da der Prozeß der Autoklaven-Fettspaltung, worauf bereits früher hingewiesen wurde, eine Wasserverseifung ist, so gelingt auch diese S p a l t u n g o h n e A n w e s e n h e i t v o n b a s i s c h e n A g e n z i e n. Die reine Wasserverseifung, welche theoretisch ja die größten Vorteile bietet, wird jedoch in der Technik noch wenig an-

gewendet, da die Resultate bislang nicht so günstig sind als bei Anwendung von Basen. Bei einem Druck von 12 Atm. bedarf das Gemisch von Wasser und Fett noch etwa 24 Stunden zur vollständigen Spaltung des letzteren.

Bezüglich der mittels Autoklavenspaltung erzielten Resultate hinsichtlich der Farbe der Fettsäuren muß noch gesagt werden, daß die selbst aus reinen hellen Fetten, wie gut geläutertem Talg, Palmkernöl usw. im Autoklaven hergestellten Fettsäuren auch bei sorgfältiger Arbeit oft eine etwas dunklere Farbe als die angewandten Neutralfette haben. Für die Stearinindustrie ist diese Erscheinung ohne Belang, da die erhaltene Fettsäuremasse weiter durchweg azidifiziert wird [1]) und alsdann der Destillation unterliegt. Als aber die Seifenindustrie sich mit der Fettspaltung befaßte und zuerst allein auf die Autoklaven-Spaltung angewiesen war, machte sich der Übelstand der Dunkelung der Fettsäuren recht unangenehm bemerkbar, da auch die resultierenden Seifen dunkler ausfielen, als die aus Neutralfett gleicher Herkunft erzeugten. Dieser Mißstand hielt sogar manche Fabrik ab, der Frage der Glyzeringewinnung durch Fettspaltung näher zu treten. Es fehlte daher nicht an Bemühungen, andere Methoden der Fettspaltung ausfindig zu machen und es war für die Seifenindustrie von größter Wichtigkeit, daß dieses Problem in kurzer Zeit auf verschiedenen Wegen in recht einfacher, sich auch in der Arbeitsweise den Verhältnissen der Seifenindustrie gut anpassender Weise gelöst wurde

In den letzten zehn Jahren entstanden die Fettspaltungsverfahren

1 mittels des Twitchell-Reagenzes,
2 die enzymatische Spaltung und
3 das Krebitz-Verfahren.

Alle drei Verfahren sind in der Seifenindustrie heute im Gebrauch, teils je ein einzelnes dieser Verfahren allein bevorzugt, teils nebeneinander ausgeübt, da jedes der Verfahren gegenüber den einzelnen Fetten seine besonderen Vor- und Nachteile hat.

1. Das Twitchellsche Spaltverfahren [2]), erfunden von Ernst Twitchell in Philadelphia, beruht auf der Wirkung gewisser aromatischer Sulfosäuren, Fette bei einer Temperatur von 100° C. schnell in Fettsäure und Glyzerin zu spalten Zurückgeführt wird diese Eigenschaft auf die emulsionsfördernde und fettlösende Wirkung dieser Sulfosäuren.

Die Ausführung des Verfahrens, bestehend in einer Vorreinigung der Fette und dem eigentlichen Spaltungsprozeß, geschieht wie folgt. Die erstere Operation wird in einem verbleiten Holz- oder Eisenbassin vorgenommen und bezweckt die möglichste Entfernung von Schleimstoffen aus dem Fett oder Öl Sie besteht in

1) Siehe Seite 64.
2) D R. P Nr. 114491.

einer Waschung der Fette usw mit Schwefelsaure, wobei die Temperatur und die Grädigkeit der Saure bei dieser Raffination je nach Art des Fettes oder Öls schwankt Durch diese Vorreinigung soll vornehmlich ein Dunkeln der Fettsubstanz wahrend der Spaltung vermieden werden.

Der eigentliche Spaltungsprozeß wird darauf in einem Holzbottich aus Pitchpine, dessen Stabe mit Nut und Feder verbunden sind, vorgenommen Der Spaltbottich ist zudem mit einer kupfernen offenen Dampfschlange und einem Ablaßhahn fur Glyzerinwasser und Fettsäure versehen Verschlossen wird der Bottich mittels eines Deckels mit entsprechenden Zuleitungsöffnungen fur das Fett, Wasser und die Chemikalien In den Spaltbottich werden nun zunächst 20—25% — auf den Fettansatz gerechnet — möglichst weiches eisenfreies Wasser und 0,1% Schwefelsaure gegeben, zum Sieden erwarmt und alsdann das Reaktiv zugefugt. Alsdann läßt man unter Kochen das Fett aus dem Reinigungsbassin zufließen. Man erhalt die Masse etwa 25—30 Stunden in gelindem Sieden. Die Menge des Reaktivs [1]) beträgt zwischen $^3/_4$ und $1^1/_4$%. Ist die alsbald einsetzende Spaltung des Fettes bis auf 80—85% gebracht, wird der Dampf abgestellt und während des Absitzens und Abkuhlens unter dem Deckel ein kleiner Dampfstrahl eingeblasen, um die Luft von dem heißen Fett fernzuhalten und so ein Dunklerwerden der Fettsäuren zu vermeiden. Nach dem Abziehen des Glyzerinwassers und erneuter Zugabe von 10—15% Wasser wird die zweite Kochung vorgenommen, welche innerhalb 10 Kochstunden das Fett bis auf 90—95% spaltet. Das späterhin von dieser zweiten Kochung abgezogene dünne Glyzerinwasser dient fur einen weiteren Spaltungsprozeß als Wasseransatz. Die alsdann abgezogene Fettsäure wird zur Entfernung von Schwefelsäureresten mit etwas kohlensaurem Baryt aufgekocht

2. Die fermentative oder enzymatische Spaltung wurde für die Zwecke der Technik von Connstein, Hoyer und Wartenberg ausgearbeitet. Sie beruht auf der von Green und Sigmund gemachten Beobachtung, daß beim Zusammenreiben olhaltiger Pflanzensamen mit Wasser durch Fermentwirkung freie Fettsäuren entstehen. Technisch wird jedoch nur das Enzym des Rizinussamens verwertet, welches entweder in Form des gemahlenen Rizinussamens zur Anwendung kommt oder eine Preßemulsion, welche ungefahr 38% Rizinusol, 58% Wasser und nur 4% feste, meist eiweißartige Stoffe enthält. Der Vorteil der Verwendung des letzteren beruht auf der Verringerung der bei der Spaltung entstehenden sogenannten Mittelschicht (siehe weiter unten) auf ein geringes Quantum. Wie bei allen enzymatischen Wirkungen hängt der Grad derselben vorwiegend ab von der Temperatur, der Innigkeit der

1) Dasselbe wird fertig in den Handel gebracht und dürfte eine Sulfofettsäure-Naphthalin-Verbindung sein

Emulsionsbildung und dem Einfluß von Chemikalien In dieser Hinsicht die günstigsten Bedingungen ermittelt und so das fermentative Fettspaltungsverfahren zu einer solchen technischen Vollkommenheit gebracht zu haben, daß diese Spaltungsart in der Seifenindustrie in manchen Fällen allen anderen Fettspaltungsverfahren vorzuziehen ist, ist das Verdienst der drei vorgenannten Autoren [1]).

Die praktische Ausfuhrung der Fermentspaltung zerfallt

in den eigentlichen Spaltungsprozeß,
die Trennung der Spaltungsprodukte und die
Aufarbeitung der entstandenen Mittelschicht

Vorgenommen wird die Spaltung in einem konischen, mit Bleiplatten bekleideten Eisenkessel, welcher mit einer geschlossenen verbleiten Heizschlange versehen ist und nahe dem Boden mit einer offenen Schlange zum Eindrücken von Preßluft oder auch von direktem Dampf In diesen Spaltkessel bringt man das zu spaltende Fett, fugt 30—40% vom Fettansatz Wasser hinzu und erwarmt, falls das zu spaltende Fett dieses notig macht Die gunstigste Spaltungstemperatur liegt zwischen 15—43° C. mit dem Optimum bei 35° C. Alsdann bringt man durch Einblasen von Luft die Masse in den Zustand moglichst inniger Emulsion, indem man zugleich das Ferment in Form von gemahlenem Samen oder Emulsion eintragt neben dem sog. Aktivator. Als solcher diente in erster Zeit Essigsäure, jetzt verwendet man dazu Mangansulfat (0,15—0,2% auf das Ölgewicht gerechnet). Die Menge der angewendeten Fermentemulsion beträgt 8—10% und richtet sich nach der Art des Fettes oder Öles. Eine aquivalente Menge gemahlenen Rizinussamens erhalt man aus dem gleichen Gewicht ungeschälter Rizinussaat Wahrend der Spaltung ist durch kurzes zeitweiliges Einblasen von Luft dafur zu sorgen, daß der Zustand der Emulsion nicht aufgehoben wird.

Der Spaltungsgrad betragt durchschnittlich nach 24 Stunden 80%, nach 48 Stunden ca 90% freie Fettsaure. Ist dieser Spaltungseffekt erreicht, wird die Masse mittels indirekten Dampfes auf ca. 80° C. erwärmt und etwas verdünnte Schwefelsäure zugegeben. Diese bewirkt eine Trennung der Emulsion, die sich, der Ruhe überlassen, scheidet in eine untere wasserige Glyzerinschicht, eine obere Fettsäureschicht und eine sogenannte Mittelschicht. Diese war der Übelstand des Verfahrens und erschwerte die technische Einführung desselben, zumal anfangs bei Verwendung von gemahlenem Samen, wobei sich 15—20% vom Fettansatz als Mittelschicht nicht trennten. Heute, bei Anwendung der Emulsion beträgt diese Mittelschicht nur noch 2—3%. Sie besteht aus einer Wasser-Fettemulsion, deren Trennung durch die vorhandenen Eiweißstoffe verhindert wird. Man verwendet sie direkt zur Seifenfabrikation Zu bemerken ist noch, daß verschiedene Ver-

1) D R P Nr 145 413, 188 429.

suche, die darauf abzielten, eine Fermentlosung zu erhalten, leider durchweg fehlgeschlagen sind

Die Trennung der drei Schichten erfolgt in der Weise, daß zunachst unten das Glyzerinwasser und durch einen Seitenhahn die reine Fettsaure abgezogen wird Zum Schluß erfolgt Abziehen der Mittelschicht durch den unteren Entleerungshahn

3. Das sogenannte Krebitz-Verfahren[1]) greift dem Wesen des Verfahrens nach zurück auf die Anfänge der Verseifung der Fette mit großen Mengen Ätzkalk, jedoch ist der mechanische Teil des Verfahrens so vervollkommnet, daß das Verfahren sich viele Freunde in der Seifenindustrie erworben hat. Ein wesentlicher Grund hierfür ist mit der, daß die nach Umsetzung der gewonnenen Kalkseifen mittels Soda erzeugten festen Seifen tadellose helle Produkte sind, was man bei Verarbeitung der Fettsauren nicht immer sagen kann

Ausgefuhrt wird das Krebitz-Verfahren in folgender Weise. Nachdem in einem durch Mauerwerk isolierten eisernen Gefaß die fur einen bestimmten Fettansatz benotigte Menge Kalk mit ca der Halfte an Wasser vom Fettansatz in geeigneter Weise abgeloscht worden ist, wird das flussige Fett zugegeben — oder umgekehrt oft besser die Kalkmilch zum Fett. Darauf wird die Masse unter Erwärmen auf 100° C gut durchgemischt und alsdann der bedeckte Kessel 5—10 Stunden der Ruhe uberlassen. Die Verseifung nimmt in dieser Zeit ihren Fortgang und erreicht bei richtiger Arbeitsweise 98—100%. Die Fette konnen dabei in Gemischen des Ansatzes für einen Sud Seife oder getrennt in beliebig großen Chargen verseift werden. Die Temperatur steigt dabei bei einigen Fetten infolge von Selbsterhitzung oft von 100 auf 102° C. Die verseifte Fettmasse ist nun eine feste, poröse, beim Anfühlen fast trockene lockere Substanz, welche mit vielen kleinen Kanalen durchsetzt ist, in denen das Glyzerin enthalten ist. In einer Mühle findet darauf die Zerkleinerung der Kalkseife zu etwa linsengroßen Stuckchen statt, um die Auslaugung des Glyzerins zu erleichtern. Ein Elevator schafft dann die gemahlene Masse in ein Auslaugegefäß besonderer Konstruktion, in welchem die Glyzeringewinnung nach dem Prinzip der systematischen Auslaugung automatisch vor sich geht Von der theoretischen Ausbeute werden dabei durchschnittlich etwa 95% gewonnen Die Entleerung der Kalkseife aus diesem Auslaugegefäß erfolgt, vermöge eines unteren Mannlochs, durch einfachen freien Fall, wobei die Masse in große, ca. 5 Zentner fassende Rollwagen fallt, welche an die Verseifungskessel geschoben werden.

In letzteren findet die Umsetzung der Kalkseifen mittels Soda in Natronseifen statt.

1) Nach dem Erfinder P. Krebitz in München benannt.

Das Verfahren der Fettspaltung durch Säuren, welches für die Seifenindustrie in seiner jetzigen Form unbrauchbar ist, wurde bereits bei der Stearinfabrikation [1]) ausführlicher besprochen.

Die Verarbeitung der Glyzerinwässer auf Rohglyzerin.

Bei diesen Fettspaltungsverfahren werden Glyzerinwässer verschiedener Stärke und Reinheit erhalten.

Die Autoklaven-Glyzerinwasser sind die reinsten derartigen Glyzerinflüssigkeiten. Sie sind gewöhnlich etwa 10%ig

Die Twitchell-Wasser, gleichfalls meist ziemlich rein, enthalten ca 12—15% Glyzerin.

Die Fermentglyzerinwasser charakterisieren sich durch einen ziemlich hohen Gehalt an Sameneiweiß bei 12—19% Glyzeringehalt.

Das bei dem Verseifungsverfahren mittels Säure erhaltene Rohmaterial ist weit weniger rein und enthält oft nur 4—5% Glyzerin

Die Krebitz-Wässer sind stark kalkhaltige Glyzerinwässer von etwa 6—8% Glyzeringehalt.

Vor ihrer Konzentration durch Eindampfen unterliegen die Glyzerinwässer noch einer Vorreinigung, um bereits möglichst helle und reine Rohglyzerine zu erhalten. Diese erstreckt sich einmal allgemein auf die Entfernung der stets in den Glyzerinwassern mechanisch verteilten Fettsäuren usw, was durch ein Ruhenlassen der Glyzerinwässer und Abschöpfen des sich absetzenden Fettes erfolgt. Ein nachfolgendes Aufkochen des Glyzerinwassers mit etwas Ätzkalk entfernt unter Bildung von Kalkseifen die letzten Reste an Fett Oxalsäure oder Kohlensäure bringen den Überschuß an Kalk zur Ausfällung, worauf ein Filtrationsprozeß die Vorreinigung beendet.

Diese genügt in der vorbeschriebenen Weise für die Glyzerinwasser aus der Autoklavenspaltung, dem Twitchell-Verfahren und dem Krebitz-Verfahren. Aus den Glyzerinwässern der Fermentspaltung entfernt man die Schwefelsaure und das Mangansulfat in gleicher Weise durch Aufkochen mit Kalkmilch. Das saure Unterwasser der Fettspaltung mittels Sauren enthält neben dem Glyzerin auch fast das ganze zur Spaltung verwendete Schwefelsäurequantum. Bevor man die Glyzerinwässer konzentriert und weiter verarbeitet, muß diese Säure entfernt werden, was durch Ausfallen mit Kalkmilch geschieht. Der sich dabei bildende Gips fällt zum großen Teil in Form eines kristallinischen Niederschlags aus. Da aber eine relativ große Menge Gips gelöst bleibt, wird diese meist noch durch eine zweite Fällung mittels oxalsaurem Ammoniums herabgedruckt.

Die Konzentration der vorgereinigten Glyzerinwässer erfolgt noch vielfach in offenen Pfannen mit Heizschlangen auf dem Boden. Als Heizdampf benutzt man tunlichst Abdampf,

---

1) Siehe Seite 63

wodurch die Kosten des Eindampfens möglichst erniedrigt werden Gegen diese Art des Eindampfens herrscht noch heute in manchen Kreisen eine Voreingenommenheit, weil man meint, daß mit den Wasserdämpfen auch Glyzerin verloren ginge. Diese Ansicht ist aber eine durchaus irrige, denn solange das Glyzerinwasser nicht bis auf eine Konzentration von 70% gebracht ist, findet ein solches Mitreißen von Glyzerin durch die Wasserdampfe nicht statt Erst von da ab treten geringe Glyzerinverluste ein. Zur Erzeugung von „Rohglyzerin" wird bis auf 28° Bé = 1,240—1,242 spez Gewicht = 85 bis 90% reines Glyzerin eingedampft.

Eine andere Eindampfvorrichtung beruht darauf, daß das Glyzerinwasser sich in einem Bassin befindet, in dem sich eine rotierende Dampfschlange bewegt Nach diesem Prinzip arbeitet z B. der Streckeisen-Kondensator Abb 18 Derselbe besteht im wesentlichen aus einer oder mehreren Reihen linsenförmiger Heizkörper von Kupferblech, die auf rotierenden Wellen aneinandergereiht sind. Die Wellen mit dem Heizkörper rotieren in einem Bassin, das einen Teil der einzudampfenden Flüssigkeit enthält, ziehen von der Flüssigkeit in dünner Schicht in die Höhe und bringen daraus das Wasser in intensivster Weise zur Verdampfung. Die Dampfzuführung geschieht durch ein besonderes Rohr, welches im Innern der rotierenden hohlen Wellen in jeden einzelnen Heizkörper besonders Dampf einströmen läßt. Bei diesen Apparaten liegt jedoch das Anbrennen des Glyzerins in naher Gefahr, was möglichst vermieden werden muß. Die eingedampften Glyzerine sind durchweg nicht so salzhaltig, als daß während des Eindampfens auf Rohglyzerin Salz bereits zum Teil ausfiele. Dem wirkt ja auch entgegen das relativ hohe Lösungsvermögen von Glyzerin gegenüber den meisten Salzen.

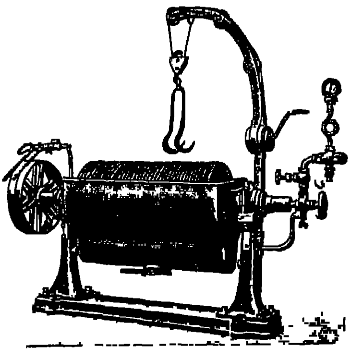


Abb 18
Streckeisen-Kondensator

Die rationellste Eindampfung der Glyzerinwässer erfolgt in Vakuumverdampfapparaten, die bei genügender Menge an Glyzerinwasser mit doppeltem oder dreifachem Effekt arbeiten. Die Konstruktion dieser Verdampfer ist eine ähnliche wie die von Abbildung 19[1])

Auf diese Weise entstehen die Saponifikationsglyzerine und die Destillationsrohglyzerine. Ein drittes Rohglyzerin ist das Laugenglyzerin, welches aus den Seifenunter-

1) Seite 126.

laugen gewonnen wird Diese bilden das bei weitem unreinste Rohmaterial für die Glyzeringewinnung. Die quantitative Zusammensetzung der Unterlaugen schwankt ganz außerordentlich, sie können z. B. 3—10% Glyzerin, 1—7% Ätznatron und kohlensaures Natron und 8—25% Chlornatrium enthalten Nachfolgend die **Analysen von drei verschiedenen Unterlaugen:**

	I	II	III.
Spezifisches Gewicht . . .	1,228	1,105	1,180
Wasserfreies Glyzerin . .	6,18	14,6	12,48
Ätznatron und kohlensaures Na	1,51	3,00	0,62
Chlornatrium	24,00	7,41	17,40
Schwefelnatrium .	1,2	—	2,60
Unterschwefligsaures Na . . .	0,8	—	1,45
Organische Substanzen. .	5,25	3,45	4,30

Das *Prinzip der Glyzeringewinnung aus der Unterlauge* ist im wesentlichen folgendes

Man reichert zunächst die Unterlaugen an Glyzerin an, indem man sie einer nicht zu starken Erwärmung aussetzt, wodurch der größte Teil des in ihnen enthaltenen Wassers verdampft. Bei dieser Konzentration fallen gleichzeitig die vorher gelöst gewesenen Salze aus und schlagen sich zu Boden Die Ätznatron, kohlensaures Natron usw enthaltenden rohen Unterlaugen würden sich jedoch schlecht eignen zu einer Konzentration, wobei ein Produkt von 80% Reinglyzeringehalt resultieren soll Man muß daher diese Bestandteile abscheiden oder in leicht kristallisierbare Salze überführen, eine Operation, die man gewöhnlich als das Ansäuern der Unterlaugen bezeichnet Dasselbe wird entweder mittels Schwefelsäure oder Salzsäure vorgenommen Wenn man die Löslichkeitskurven des schwefelsauren Natrons und Chlornatriums vergleicht, so sieht man, daß bei Erreichung der für die Konzentrierung maßgebenden Temperaturen das Natriumsulfat in Wasser stärker löslich ist als das Natriumchlorid, für Glyzerin als Lösungsmittel trifft das ebenfalls zu. Es ist daher begreiflich, daß, wenn die Unterlaugen Glaubersalz enthalten, man einem Körper gegenübersteht, der sich bei einer Konzentration, die 80% wasserfreien Glyzerins entspricht, viel schwieriger entfernen läßt, da er mit größerer Hartnäckigkeit als das Kochsalz von der eingedickten Unterlauge in Lösung gehalten wird. Der größte Vorteil aber, den die Anwendung der Salzsäure bietet, besteht darin, daß alles bei der Konzentration der Unterlauge ausfallende Salz Kochsalz ist, welches nach dem Reinigen und Trocknen stets wieder zur Seifenfabrikation verwendet werden kann Dieses Salz, welches zwar nur einen geringen Verkaufswert besitzt, bietet doch dem Seifenfabrikanten einen großen Gewinn, denn er wird in seiner Fabrik an den Ausgaben für Salz beträchtliche Summen ersparen. Aus diesen Gründen erscheint die Anwendung von Salzsäure zum Ansäuern der Unterlauge

als die vorteilhaftere wenigstens da, wo die Konzentration der Lauge in den Seifenfabriken selbst vorgenommen wird.

Das Ansauern der kochenden Lauge erfolgt so weit, daß blaues Lackmuspapier gerotet wird. Dabei scheiden sich die als Seifen in der Unterlauge enthaltenen Fettstoffe in Form von Fettsaure aus, gewohnlich jedoch nur in so geringem Maße, daß ein Abnehmen nicht verlohnt. Man setzt daher der Lauge nun soviel Kalkmilch zu, bis erstere eine schwach alkalische Reaktion zeigt Dabei verbindet sich der Kalk mit den abgeschiedenen Fettsauren und geht in Form von Kalkseife nach oben. Nun druckt man die Lauge durch eine Filterpresse, durch Filterbeutel oder Filtersacke, worauf die Unterlauge fertig zum Eindampfen ist Die einfachste, aber auch unrationellste Form des Eindampfens erfolgt in offenen, mehr langen und breiten als hohen Pfannen In dieselben sind Dampfschlangen ca 20 cm vom Boden derart eingelegt, daß in der Mitte derselben ein freier Raum zum Ausbringen der Salze bleibt. Zum Heizen dient indirekter Dampf Beim Anheizen kommt die Lauge nach kurzer Zeit in lebhaftes Sieden bei anfangs stattfindendem Schäumen, weshalb zur Vermeidung des Überlaufens fleißig gewehrt werden muß. Allmahlich läßt jedoch das Sieden nach, da sich die ausfallenden Salze an den Schlangen festsetzen und die Hitze nicht mehr durchlassen. Schließlich hort das Sieden ganz auf und nun ist es Zeit, die Lauge in einen zweiten Behalter von gleicher Konstruktion abzulassen und dort weiter einzudampfen Inzwischen werden mit einem Hammer die Schlangen des ersten Behalters von den anhangenden Salzen vorsichtig abgeklopft und gereinigt Die abfallenden Salzkrusten bleiben, solange sie noch nicht bis an die Schlangen reichen, ruhig auf dem Boden des Behälters liegen So geht das Eindampfen der Lauge abwechselnd aus einem Behalter in den anderen, bis eine allzugroße Anhaufung der Salze die Reinigung der Behälter notig macht Die Salze selbst werden zum Abtropfenlassen auf Filter gebracht und mit uneingedampfter Lauge nachgewaschen. Das Ausfallen der Salze beim Eindampfen der Unterlaugen — der Salzpunkt — tritt ein, wenn die Lauge das spezifische Gewicht 1,22 bei 15,5° C. erreicht hat, der Endpunkt der Konzentration ist erreicht bei dem spezifischen Gewicht 1,3

Wie bei den Saponifikationsglyzerinwässern ist auch bei den Unterlaugen jedoch die rationellere Methode des Eindampfens diejenige der Vakuumverdampfung.

Abb. 19[1]) zeigt einen solchen Verdampfapparat nach Lewkowitsch. In demselben werden die Seifenlaugen vom Anfangsstadium an über den Salzpunkt hinaus eingedampft; das Salz, welches hierbei ausfällt, wird mit Hilfe des am Boden des Verdampfers angebrachten Gefäßes entfernt . Dieses Gefäß kann entleert werden, während der

1) Lewkowitsch, Technologie der Öle, Fette usw 2 Bd S. 702.

Inhalt der Pfanne in ununterbrochenem Kochen erhalten wird. In großen Anlagen werden die Laugen in Zweikörper- oder Mehrkörperapparaten eingedampft.

Nachfolgende Tabelle gibt einige Werte über die Glyzerin-, Salz- und Sulfatgehalte, sowie die spez. Wärme von Glyzerinlaugen

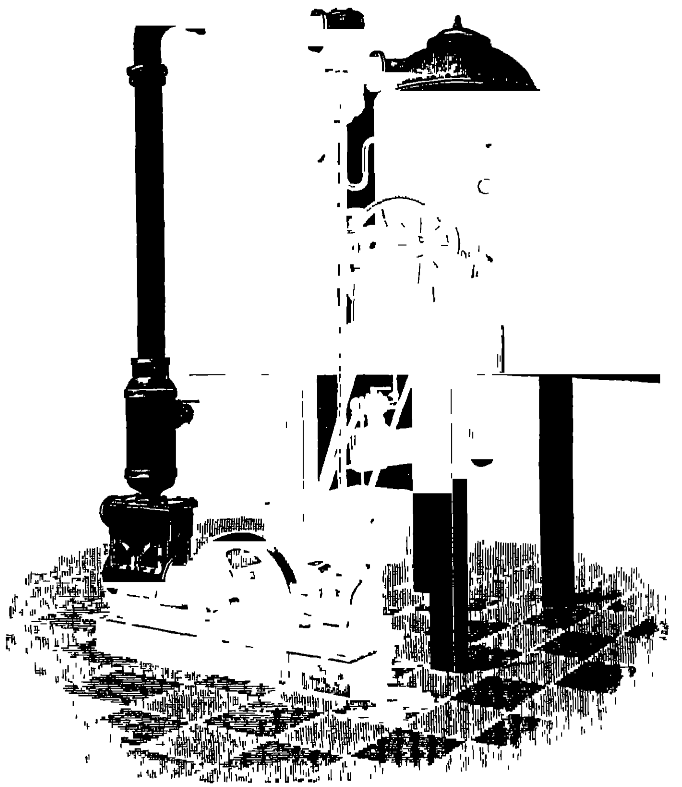


Abb 19
Vakuum-Verdampfapparat zum Eindampfen von Glyzerin

Tabelle.

Lauge	Spez Gew	Spez Wärme 15,5° C	Salzgehalt %	Sulfatgehalt %	Glyzerin %
A . .	1,126	0,8233	11,1	2,3	6,2
B . .	1,163	0,7841	12,5	—	8,0
C .	1,206	0,7488	16,4	4,2	8,1
D . .	1,243	0,7313	18,9	2,9	16,4
E .	1,293	0,6039	9,4	0,4	55,5
F . .	1,330	0,4949	5,4	Spuren	87,0

Wie ersichtlich, ist die Zunahme des Glyzeringehaltes der Hauptfaktor bezüglich der Größe der spez Wärme, welche beim Steigen des Prozentgehaltes an Glyzerin abnimmt

Tabelle

betr. Siedepunkte von Glyzerinlaugen mit wechselnden Mengen an Glyzerin und Salz.

	Siedepunkt ° C	Glyzerin %	Salz %
1	109	16,1	20,21
2	—	17,30	20,02
3	112	32,86	17,05
4	120	63,28	10,75
5	140	87,84	6,34

Die Zahlen geben zudem ein Bild von der Abnahme des Salzgehaltes bei steigender Konzentration von Glyzerin-Salzwässern

Die Rohglyzerine, ihre Reinheit und Verwendung

a) Wie schon S 123 bemerkt, teilt man die Rohglyzerine ein in Saponifikate, Destillationsglyzerine und Laugenglyzerine. Letztere sind schon äußerlich und ihrer allgemeinen Qualität nach niemals gleichwertig mit Saponifikatsglyzerinen selbst schlechtester Qualität Die Laugenglyzerine haben einen Aschegehalt von 7 bis 10%, der sich durch kein technisch anwendbares Verfahren der Rohglyzeringewinnung vermindern läßt und enthalten außerdem eine solche Menge teeriger Produkte, Seifen usw, daß ihr Verwendungsbereich im rohen Zustand ein ganz enger ist. Sie können daher fast nur zur Destillation Verwendung finden, ihr Wert besteht also fast ausschließlich in dem darin vorhandenen, destillatorisch gewinnbaren Glyzerin. Abgesehen von vereinzelt vorkommenden anorganischen Verunreinigungen (Sulfite, Sulfide, Hyposulfite) liegt die Minderwertigkeit in dem mehr oder weniger großen Gehalt an solchen organischen Verunreinigungen, welche im Destillationsprozeß mit in die Vorlage übergehen, also geeignet sind, das Destillat zu verunreinigen, d. h. es minderwertig zu machen und mehr als erwünscht Blasenrückstand zu bilden. Ein Laugenglyzerin kann also eine leidliche Farbe haben, auch vielleicht nur 9% Asche zeigen, und doch sehr viel weniger empfehlenswert sein, als ein sonst gleiches Produkt, welches aber geringere Mengen organischer Verunreinigungen enthält wie jenes Die Bewertung eines Laugenglyzerins hat daher nicht nur nach seinem Aschengehalt und seinem Glyzeringehalt, der chemischen Formel nach, zu erfolgen, sondern außerdem auch noch nach dem Destillationseffekt

Die Verwendung der rohen Laugenglyzerine als solcher ist eine ganz eng begrenzte. Man kann sie höchstens in der Filz-

fabrikation, fur die Fullung von Gasuhren und einzelne besondere technische Zwecke benutzen, wo weder ihr Salzgehalt, noch die dunkle Farbe, oder ihre sonstigen Verunreinigungen schadlich wirken konnen, aber doch eine gewisse dauernde Geschmeidigkeit der damit behandelten Stoffe bezweckt wird Ihr Hauptverwertungsbereich ist, wie bereits S 127 bemerkt, ihre Veredelung zu destillierten Glyzerinen und zwar hauptsachlich zu Dynamitglyzerin

b) Die Destillationsglyzerine schmecken unangenehm bitter und kratzend und lassen sich auf dem sonst ublichen Wege der Raffination durch Behandlung mit Knochenkohle, Entfarbungspulver usw kaum oder sehr schwer entfarben Analog den Laugenglyzerinen ist daher ihre Verwendung fur alle erwünschten Zwecke abhängig von ihrer Destillation und Redestillation. Im ubrigen sind sie immerhin sehr viel reiner als die Laugenglyzerine. Sie enthalten meist nur 0,4—1,5% Asche (Kalk oder Eisenoxyd) entstanden durch die Entfernung der in den Glyzerinwassern enthaltenen Schwefelsaure mittels Kalkmilch. Auch diese Rohglyzerine sind sonach im allgemeinen darauf beschrankt, das Rohmaterial fur Dynamitglyzerine abzugeben, zu welchen sie in großem Umfange Verwendung finden. Sie stammen vor allem aus Holland und zwar aus den Stearinfabriken von Gouda, Cureghem, Schiedam, in welchen Fabriken besonders die Schwefelsaureverseifung der Fette ausgeubt wird Hier und da finden sie Absatz in der Lederfabrikation, ferner als Masse für Buchdruckwalzen, Wichsefabrikation usw Ihre Bewertung geschieht in Rucksicht auf ihren Aschegehalt nach ihrem Gehalt an gewinnbarem Reinglyzerin, welches für ihren Preis entscheidend ist Gehandelt werden solche Glyzerine mit einem spezifischen Gewicht von 1,240, während die vorbesprochenen Laugenglyzerine infolge ihres hohen Salzgehaltes ein spezifisches Gewicht von 1,3 haben müssen.

c) Dienen nun die Laugenglyzerine fast ganz allein, sowie die Destillationsglyzerine vorwiegend zur Dynamitglyzeringewinnung, so ist den Saponifikationsglyzerinen der Markt nach allen Richtungen hin offen, sie sind ihrer ganzen Art und Qualität nach unvergleichlich besser und reiner wie jene und haben den rein süßen Geschmack des Glyzerins. Gute Saponifikate haben nicht mehr wie 0,1 bis 0,15% Asche, ca. 10 bis 12% Wasser und 87 bis 90% Glyzerin Nebenher ist die Kontrolle des spezifischen Gewichtes erforderlich, welches bei einem Aschegehalt von ca. 0,1 bis hochstens 0,25% nicht unter 1,240 betragen darf. Es ist Handelsusance, daß Rohglyzerine von 28° B. nicht, wie dies eigentlich entsprechend wäre, nur ein spezifisches Gewicht von 1,230, sondern von 1,240 zeigen mussen und zwar geschieht dies mit Rücksicht auf den Aschengehalt, welcher auf das spezifische Gewicht natürlich Einfluß hat. Die aus diesen Glyzerinen durch chemische oder rein äußerliche Operationen hergestellten Raffinate des Handels können dagegen

ebenso wie die Destillate bei 28° B. mit einem spezifischen Gewicht von 1,230 gehandelt werden Bei der Raffination dieser Rohglyzerine handelt es sich fur technische Zwecke hauptsachlich um die Entfernung der Aschenbestandteile und der Farbe, der Geruch, bez der Gehalt an organischen Substanzen fallt hier weniger ins Gewicht, wogegen für pharmazeutische Zwecke ein geruchloses, chemisch reines Produkt verlangt wird

Unter den Raffinationsverfahren wäre zu erwahnen zunächst die Raffinierung mit Kalk, indem man das Rohglyzerin je nach seiner Beschaffenheit mit 1 bis 5% Kalk behandelt und darauf filtriert, wodurch es in der Farbe heller wird.

Die Behandlung mit Blutkohle fuhrt zu demselben Resultat, wobei zu bemerken, daß die Wirkung um so großer ist, je feiner gemahlen die Kohle und je reiner dieselbe (eisenfrei) ist Bessere Erfolge erzielt man bisweilen mit Knochenkohle, indem man das heiße Glyzerin Behalter passieren laßt, die damit angefüllt sind. Man erhält dadurch ein farbloses Glyzerin Der Aschegehalt läßt sich dadurch verringern, z B ein Kalkgehalt ganz entfernen, wogegen der Geruch nicht beseitigt wird. Die raffinierten Glyzerine des Handels teilt man ein in Ia, IIa und IIIa Raffinate, dabei sind die ersteren gewohnlich vollig wasserhell, die zweiten schwach gelblich und die IIIa Raffinate in etwa ungarweingelber Farbe

Die Verwertung der Saponifikate, insbesondere der raffinierten Produkte ist eine sehr vielseitige. Sie konnen sowohl für Genußzwecke — Wein und Likorfabrikation — wie fur zahlreiche Zwecke der Technik — Textilindustrie, Tinten- und Papierfabrikation, Farbenindustrie, Hektographen- und Walzenmassenfabrikation, Lederindustrie usw Verwendung finden.

Die durchgreifenste Raffination aber für alle Rohglyzerine ist die Destillation mit überhitztem Wasserdampf.

Der Destillationsapparat besteht aus 3 Teilen, der eigentlichen Blase, die mit dem Helm durch Schrauben verbunden und mit Asbestringen verdichtet und aus Gußeisen angefertigt ist, dem Überhitzer, ebenfalls aus Gußeisen, und der Kühlvorrichtung, die aus der Luftkühlung und der Wasserkühlung besteht und aus Kupfer hergestellt ist. Oft findet man auch die ganze Anlage aus Kupfer gebaut.

Die Blase B (Abb. 20) ist eingemauert und wird im unteren Teil von den Feuergasen umspült, am Helm H sind 3 Stutzen angegossen, der eine dient zum Einfüllen des Rohglyzerins, in dem anderen ist ein Pyrometer eingesetzt, damit man jederzeit die Temperatur in der Blase feststellen kann, und der dritte Stutzen dient zur Aufnahme des Schwimmers, resp dessen Verlängerung nach oben, die auf einer Skala spielt, um das Niveau der Füllung ablesen zu können Unter der Blase, direkt hinter der Feuerung, befindet sich der Überhitzer U, der aus einer doppelten Reihe von gußeisernen, starkwandigen Röhren besteht, die miteinander verbunden sind und zwar so

daß die Verbindungsstellen sich außerhalb der Feuerung befinden. Von oben gesehen bildet er zwei Schlangenlinien, um eine möglichst große Oberfläche für den zu überhitzenden Dampf zu erzielen Bei D strömt der Dampf ein, G ist ein Hahn, der die Einströmung des Dampfes reguliert, T ist ein Dampfsammler, in dem sich auch event. zu Anfang kondensiertes Dampf-

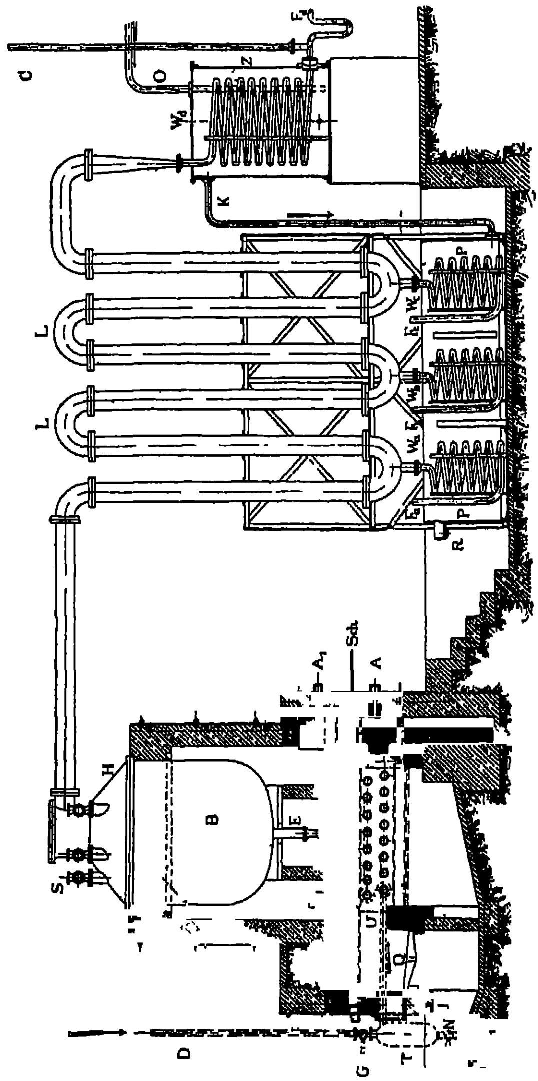


Abb 20
Glyzerin-Destillationsanlage.

wasser ansammelt, welches bei dem Hahn N abgelassen werden kann. Der Dampf passiert zuerst den Überhitzer U und gelangt durch den Stutzen E durch eine siebartig durchlöcherte Brause, die auf dem Boden der Blase angeschraubt ist, in die Blase Die Feuergase streichen zuerst um den Über-

hitzer, umspülen dann den untern Teil der Blase und entweichen durch den Rauchkanal in den Schornstein Q ist der Rost, Sch ein Schieber zur Regulierung des Zuges, A und A_1 sind durch Eisenplatten verschlossene Luken in dem Mauerwerk, welche die Beobachtung des Überhitzers und der Blase im Feuer gestatten und eventuelle Defekte erkennen lassen. Seitlich ist am Unterteil der Blase ein Rohrstutzen mit Hahn angegossen, der zur Entfernung des pechartigen Rückstandes am Schlusse der Destillation dient Als Verlängerung des Helmes schließt sich die Kühlanlage an, die aus der Luftkühlung L, weiten schlangenförmigen Kupferrohren, besteht, die in 3 Abteilungen unten in die Heißwasserkühlungen Wa, Wb und Wc abzweigen und in der Kaltwasserkühlung Wd endigen Das kalte Wasser fließt bei O in das Reservoir Z, in dem der Kühler Wd sitzt, ein, wird durch die dort sich kondensirenden Dämpfe erhitzt, fließt bei K über, gelangt als heißes Wasser in das Reservoir P, worin die 3 Kühler Wa, Wb und Wc sitzen, bewirkt dort die eigentliche Kondensation des Glyzerins und läuft bei R ab Bei Fa, Fb, Fc und Fd treten die Kondensationsprodukte aus, C zeigt an, ob die Kühlung genügend vor sich geht, da bei ungenügender Kühlung dort übelriechende Dämpfe, besonders zum Schluß der Destillation entweichen, weshalb man das Rohr C am besten bis über das Dach verlängert.

Die Destillation geschieht in folgender Weise Die Blase wird zu $^2/_3$, bei stark schaumendem Glyzerin bis zur Halfte angefüllt, was man durch den Schwimmer genau regeln kann, worauf man Feuer anmacht und den Dampf einstromen laßt. Man kann auch vor der Fullung die Blase erst anwarmen und das gleichfalls warme Glyzerin in die Blase bringen. Sobald das Pyrometer 280° C [1]) zeigt, beginnt die Destillation und man merkt an dem sußen Geschmack des Destillates, daß Glyzerin uberdestilliert. Die ersten Produkte, die verdünnt und gefarbt sind, gelangen wieder zur Eindampfung. Durch geeignete Regulierung des Feuers und der Dampfeinstromung, die von den Verhaltnissen und Dimensionen der Anlage abhängt, regelt sich bald die Destillation, die Produkte werden heller und konzentrierter, bis ganz wasserhelles Glyzerin überdestilliert und zwar bei Fa 30grädiges, bei Fb 28grädiges, bei Fc 25gradiges Glyzerin, wahrend bei der Kaltwasserkuhlung beim Rohr Fd verdünntes Glyzerin sich kondensiert, das wieder konzentriert werden muß. Je nach den Dimensionen der Anlage und dem Fassungsraum der Blase kann man auf diese Weise 60 bis 200 Zentner Glyzerin abdestillieren, indem wahrend des Betriebes zeitweise die Füllung ergänzt wird Auch die Beschaffenheit des Rohglyzerins bestimmt mit die Dauer und das Quantum einer solchen Charge Nachdem die Hauptmenge Glyzerin überdestilliert ist, schreitet man zum Abdestillieren. Die dabei erhaltenen Produkte sind wieder gefarbt und müssen mit frischem Rohglyzerin vermischt werden. Als Rückstand bleibt in der Blase ein teerartiges Pech zuruck, welches abgelassen wird. Das erhaltene Destillatglyzerin muß frei von Kalk- und Magnesiasalzen, Chloriden und organischen Substanzen sein. Fur pharmazeutische Zwecke wird es noch einer zweiten Destillation unterzogen. Die Hauptmenge des

1) Bei Anwendung eines Vakuums destilliert man bei ca 220° C.

destillierten Glyzerins wird zur Fabrikation von Explosivkorpern, wie Dynamit, Sprenggelatine, Kordit usw. verwendet

Die Anforderungen, die an ein solches Dynamitglyzerin gestellt werden, sind etwa folgende

Es muß 1 moglichst chlorfrei sein,

2. möglichst frei von reduzierenden und organischen Substanzen uberhaupt sein,

3. technisch arsenfrei sein,

4. ein spezifisches Gewicht von nicht unter 1,262 haben,

5 frei von Kalk sein, resp hochstens 0,1% anorganische Asche zeigen,

6 eine glatte und tadellose Nitrierung gestatten, die nicht unter 200% des angewandten Dynamitglyzerins an Nitroglyzerin ergibt.

Die destillierten Handelsglyzerine variieren in der Farbe von gelb bis weiß; sie schwanken auch in ihrem Glyzeringehalte, je nach ihrem spezifischen Gewicht, welches meistens zwischen 1,220 und 1,260 liegt. Der Reinglyzeringehalt kann annahernd aus dem spezifischen Gewicht ermittelt werden Die geringe Menge an Asche, welche in diesen Glyzerinen enthalten ist, hat jedoch einen nicht zu vernachlassigenden Einfluß auf das spezifische Gewicht Wenn große Genauigkeit erforderlich ist, muß das Reinglyzerin mittels der Acetin- oder Bichromatmethode bestimmt werden.

Nachfolgende Tabelle gibt die **spezifischen Gewichte wässeriger Lösungen chemisch reinen Glyzerins:**

Tabelle betr..
Spezifische Gewichte wässeriger Lösungen chemisch reinen Glyzerins, spez Gew bei 17,5° C., Wasser bei 17,5° C. = 1.

Glyzerin %	Spez Gew	Glyzerin %	Spez. Gew.
100	1,262	82	1,215
99	1,259	81	1,213
98	1,257	80	1,210
97	1,254	79	1,207
96	1,252	78	1,204
95	1,249	77	1,202
94	1,246	76	1,199
93	1,244	75	1,196
92	1,241	74	1,193
91	1,239	73	1,190
90	1,236	72	1,188
89	1,233	71	1,185
88	1,231	70	1,182
87	1,228	69	1,179
86	1,226	68	1,176
85	1,223	67	1,173
84	1,220	66	1,170
83	1,218	65	1,167

Glyzerin %	Spez Gew	Glyzerin %	Spez Gew
64	1,163	51	1,130
63	1,160	50	1,128 [1])
62	1,157	45	1,1155 [1])
61	1,154	40	1,1020 [1])
60	1,151	35	1,0885 [1])
59	1,149	30	1,0750 [1])
58	1,146	25	1,0620 [1])
57	1,144	20	1,0490 [1])
56	1,142	15	—
55	1,140	10	1,0245 [1])
54	1,137	5	—
53	1,135	0	1,0000 [1])
52	1,133		

Da das destillierte Glyzerin noch gewisse Verunreinigungen enthält, welche es für pharmazeutische Zwecke unbrauchbar machen, so muß es zur **Gewinnung des chemisch reinen Glyzerins** nochmals destilliert werden, worauf eventl. noch eine Behandlung mit Tierkohle folgt. Fruher gewann man dieses auch durch Auskristallisierenlassen, indem man die Verunreinigungen in einer Zentrifuge abschleuderte. Chemisch reines Glyzerin wird in verschiedenen Konzentrationen gehandelt mit spezifischen Gewichten 1,24, 1,25 und 1,26 Ein derartiges Glyzerin ist geruchlos, farblos, hat einen rein sußen Geschmack und ist fast völlig frei von Verunreinigungen Das vom Arzneibuch verlangte Praparat ist das reinste Glyzerin des Handels

Volkswirtschaftliches.

Das Glyzerin ist starken Preisschwankungen unterworfen und zwar fast mehr als irgend ein anderes Produkt Nachstehende Übersicht gibt die Konjunktur der Preise des Saponifikat-Rohglyzerins von 1880 an bis 1909 inkl., also innerhalb 30 Jahren, und des Laugenglyzerins von 1892—1909, also innerhalb 18 Jahren. Die obere Kurve zeigt den Preisstand des Saponifikates. Die untere Kurve zeigt den Kurs des Laugenglyzerins. Die Kurve für Saponifikat-Glyzerin ergibt u. a., daß Glyzerin etwa von Anfang 1881 an innerhalb ca. 18 Monaten die ungeheuerliche Steigerung von 65 Frcs. bis auf 220 Frcs. per 100 k, Pariser Konditionen, 28° Bé. = 1,240 spez Gewicht, durchmachte. Im Jahre 1884 fiel alsdann der Preis bis auf 45 Frcs.

Die Untersuchung des Glyzerins oder glyzerinhaltiger Flüssigkeiten erfolgt am besten nach der sog. Acetin-Methode [2]), bei welcher das Glyzerin in das Essigsäureglycerid übergeführt wird. Die **Ausführung der Analyse** gestaltet sich dabei wie folgt:

---

1) Spez. Gew bei 15° C, Wasser bei 15° C. = 1

2) Nach den Vereinbarungen des Verbandes der Seifenfabrikanten Deutschlands

Von den fraglichen dünnen Glyzerinflüssigkeiten wägt man in Wägegläschen 15 g genau ab, säuert sie ganz schwach mit Essigsäure an, erwärmt etwas und filtriert durch ein angenäßtes Filter in einen, inkl. Hals ca 30 ccm hohen Rundkolben, dessen Bauch etwa 150 ccm Wasser faßt und dessen Hals etwa 20 ccm lang ist und ca 2,5 cm lichte Weite zeigt. Das Filter wird mit etwas warmem, destilliertem Wasser nachgewaschen und die nun vielleicht 30 bis 40 g betragende Flüssigkeit unter Vakuum eingedampft, indem man besagten Rundkolben einfach schräg in dem kochenden Wasserbade befestigt und an eine Luftpumpe anschließt. Durch Drehen des Kolbens verjagt man nach und nach auch das in den oberen Teilen desselben anfangs kondensierte Wasser und hat nach kurzer Zeit ein salziges Konzentrat, das man in demselben Kolben direkt zur Acetylierung bringen kann [1]) Dies geschieht nach dem Einwiegen von mindestens 10 g Essigsäureanhydrid mit $3^1/_2$ bis 4 g geschmolzenem und gepulvertem Natriumacetat Es ist praktisch, mindestens 10 g Essigsäureanhydrid einzuwiegen, weil es sonst vorkommt, daß sich beim Erhitzen später steinharte Salzstücke am Boden des Kolbens festsetzen, die mit den organischen Verunreinigungen der glyzerinhaltigen Flüssigkeiten so fest zusammenbacken, daß sie sich kaum wieder lösen wollen Der Kolben springt dann sehr leicht am Boden! Die in der Literatur (Benedikt, Lewkowitsch) vorgeschriebenen ca. 8 g des Anhydrids bieten dem Reaktionsgemisch nicht genügend Lösungsflüssigkeit Die Öffnung und der oberste Teil des Kolbenhalses wird innen sehr gut trocken gewischt und nun mittels eines gut schließenden Gummistopfens luftdicht an einen Rückflußkühler angeschlossen, nachdem man vorher direkt über dem Gummistopfen eine dicke Fließpapiermanschette angebracht hat. Diese hat den Zweck, das an den äußeren Teilen des Kühlers aus der Zimmerluft und von der untergestellten Gasflamme herrührende Kondenswasser aufzufangen und so den heißen Kolben vor dem Zerspringen zu schützen Ist der Rückflußkühler an die Wasserleitung angeschlossen, so erhitzt man den auf einem Drahtnetz mit Asbesteinlage stehenden Acetylierungskolben mit dem Bunsenbrenner. Anfangs schwenkt man den Kolben öfter, bis vollkommene Lösung und gleichmäßiges Sieden seines Inhaltes eingetreten ist und erhitzt so stark, daß die Destillate nahezu bis zur Öffnung des Rückflußkühlers gelangen Dies hat den Zweck, die beim Einfüllen der zu untersuchenden Glyzerinflüssigkeit vielleicht an die innere Halswandung des Kolbens gespritzten Teilchen derselben in den Kolbenbauch hinunterzuwaschen! Dann dreht man die Gasflamme so weit herunter, daß der Kolbeninhalt nur ganz schwach siedet Man schützt die kleingeschraubte Flamme vor Luftzug und läßt, von Beginn des Siedens an gerechnet, eine Stunde lang kochen, stellt dann die Flamme ab und kann nun abkühlen lassen und die Untersuchung weiter fortsetzen, oder wenn dies nicht gleich möglich ist, den Kolben mit seinem, nun einen festen, kristallinischen Kuchen bildenden Inhalt ruhig so lange stehen lassen, wie man eben will. Führt man die Untersuchung gleich zu Ende, so läßt man den Kolben genügend abkühlen, füllt durch den Rückflußkühler hindurch 50 ccm destilliertes Wasser ein, schwenkt um und erwärmt unter dem Rückflußkühler den Kolben nochmals mit der Gasflamme (nicht bis zum Kochen) solange, bis sich die schwerlöslichen öligen Tropfen des jetzt vorhandenen Triacetins vollkommen gelöst haben, zieht den Kolben vom Rückflußkühler ab, kühlt ihn in Wasser bis auf lauwarm herunter und filtriert den Inhalt durch ein vorher angenäßtes Papierfilter in eine tiefe Porzellanschale von etwa 23 bis 24 cm Durchmesser. Das Filter wird natürlich sehr gut nachgewaschen und das ganze Filtrat nach Zusatz von Phenolphthalein mit einer möglichst carbonatfreien ca. 2 bis 3 %igen Natronlauge genau neutralisiert, so zwar, daß eine, auch nach einer Viertelstunde noch bestehenbleibende minimale Rosafärbung

1) Liegen konzentrierte Glyzerine zur Untersuchung vor, so werden ca. 1,5 g direkt acetyliert.

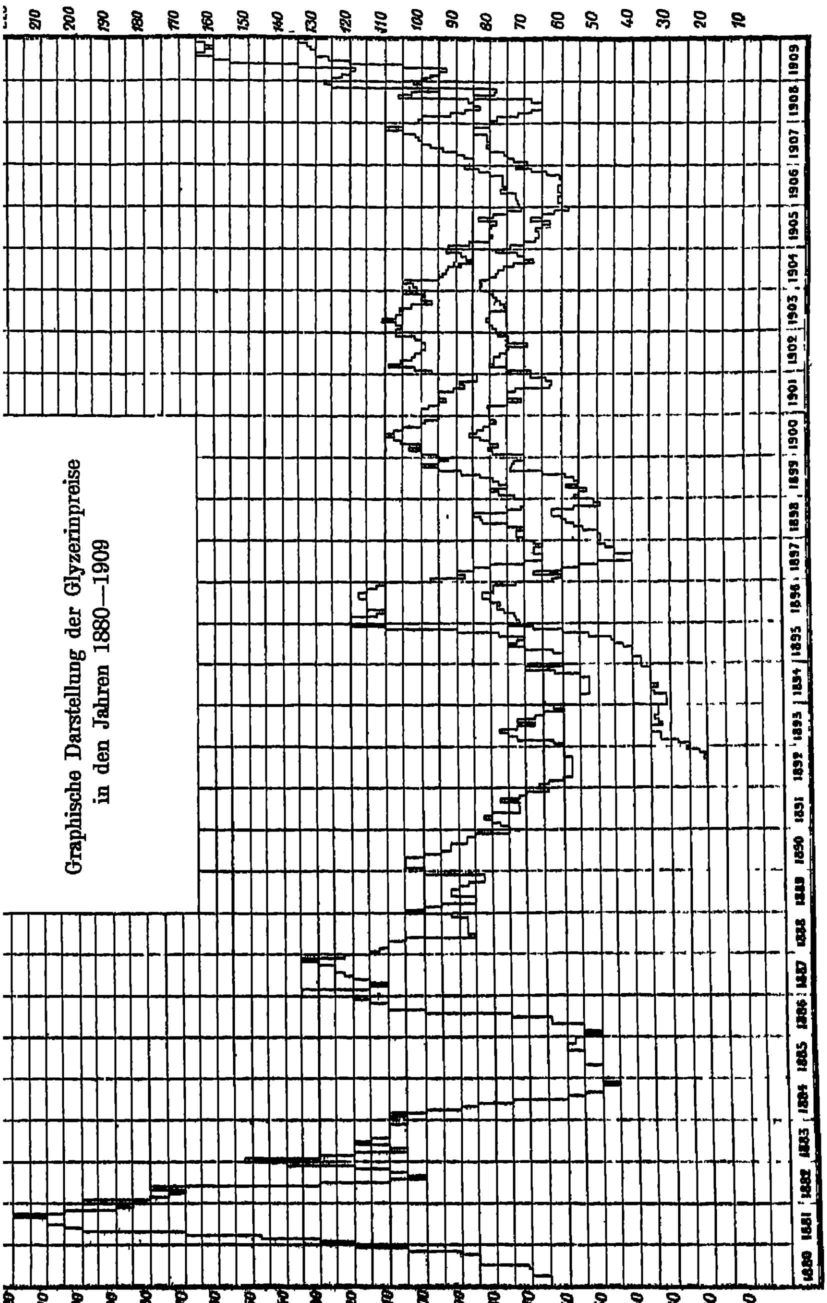

Graphische Darstellung der Glyzerinpreise
in den Jahren 1880—1909
220
210
200
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
1880
1881
1882
1883
1884
1885
1886
1887
1888
1889
1890
1891
1892
1893
1894
1895
1896
1897
1898
1899
1900
1901
1902
1903
1904
1905
1906
1907
1908
1909

Abb. 21

sichtbar bleibt Hierauf setzt man genau 25 ccm einer ca 20 %igen möglichst carbonatfreien Natronlauge hinzu und setzt die Schale auf einen großen Brenner, um sie etwa eine halbe Stunde lang bis zum schwachen Kochen zu erhitzen, resp das Triacetin zu verseifen Inzwischen titriert man 25 ccm der ca 20 %igen Verseifungslauge mit Normalsäure, wobei man genau denselben Raumteil der Bürette benutzt und dieselbe Abflußgeschwindigkeit der Natronlauge innehält wie zuerst Nach geschehener Verseifung des Triacetins wird der Schaleninhalt kochend heiß mit genau gemessenen Mengen Normal-Salzsäure übertitriert und nach dem Erkalten der Flüssigkeit mit Normal-Lauge zurücktitriert

Ausrechnung,

z B 25 ccm der 20 % igen Natronlauge = 60 ccm HCl normal

Zur Untersuchungsflüssigkeit wurden zugesetzt 25 ccm Normal-Salzsäure, zurücktitriert 3 ccm, also 22 ccm Normal-Salzsäure in Wirklichkeit zur Neutralisation der bei der Verseifung überschüssig zugesetzten Natronlauge verbraucht Mithin hat das Triacetin die 60 bis 22 ccm Normal-Salzsäure entsprechende Menge Natronlauge verbraucht, d. h = 38 ccm

$$0{,}03\,067 \cdot 38 = 1{,}1654 \text{ g.}$$

Waren also 15 g Flüssigkeit zur Untersuchung angewendet, so enthalten dieselben 1,1654 g = 7,76 % Glyzerin

Neben dieser rein analytischen Untersuchung des Glyzerins auf den prozentualen Glyzeringehalt erweist sich in der Technik noch eine weitere Prufung der Rohglyzerine vielfach als erforderlich, um die voraussichtliche Ausbeute an Glyzerin und die Qualität des Destillates kennen zu lernen.

Diese **technische Glyzerinanalyse**[1]) wird in folgender Weise ausgefuhrt:

10 g Glyzerin werden in ein genau gewogenes Rundkölbchen mit weitem Halse — ca 100 ccm Inhalt — genau eingewogen und dessen Öffnung mit einem zweimal durchbohrten Korkstopfen versehen Durch die eine Bohrung führt man ein zu einer feinen Spitze ausgezogenes Glasröhrchen von ca. 4 mm Durchmesser so ein, daß dessen Spitzen in einigem Abstand auf die Oberfläche des Glyzerins gerichtet ist Die zweite Bohrung erhält ein, nur ca 1 cm in den Kölbchenhals hineinreichendes Abzugsrohr von ca 7 mm Durchmesser, welches nach einer kleinen Vorlage, U-Rohr oder dergleichen hinüberleitet und luftdicht angeschlossen, zur Wasserluftpumpe führt Setzt man diese nun in Gang, so evakuiert man den ganzen Apparat bei geschlossener Klemmschraube, öffnet diese dann ganz wenig und so saugt sich, unter dauerndem Vakuum, ein feiner Luftstrom durch das erste Röhrchen und bläst auf das Glyzerin im Kölbchen, aus welchem erst Wasser, dann Glyzerin fortgeführt wird, sobald das Kölbchen entprechend erhitzt wird. Das geschieht mittels eines Luftbades, in welches man das Kölbchen so hineinbringt, daß es nur vom Korkstopfen ab, daraus hervorragt In das oben offene und während der Arbeit mit zwei Kreishälften aus Asbestpappe lose abzudeckende Luftbad hängt man ein Drahtgestell, das unten einen kleinen Drahtboden enthält, auf welchen man über einem Stück Asbestpappe das Kölbchen aufsetzt. Erwärmt man nun das Luftbad von unten mit der Gasflamme, so ist das Destillations-Kölbchen vor der direkten Flamme geschützt und wird doch genügend erwärmt, um zunächst das Wasser und dann das Glyzerin aus dem Kölbchen abdestillieren zu können. Schließlich bleibt ein nicht mehr beweglicher

1) Nach O Heller.

Rückstand im Kölbchen, welcher aber noch etwas Glyzerin mechanisch einschließt. In diesem Stadium unterbricht man die Destillation, läßt etwas erkalten und gießt ca 15 ccm destilliertes Wasser ins Kölbchen, um damit den Rückstand wieder zu lösen Hierauf destilliert man in bisheriger Weise von neuem.

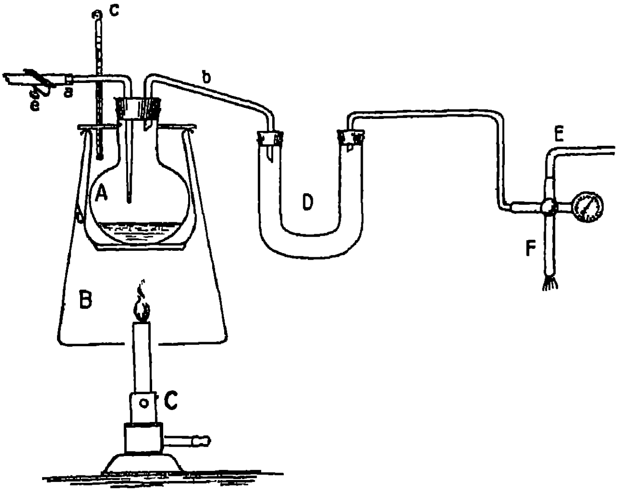


Abb 22
Laboratoriums-Apparat zur Bestimmung des Destillationswertes von Rohglyzerinen

In Abb. 22 bedeutet

A Rundkölbchen von Glas
- a) Gläsernes Lufteinführungsröhrchen
- b) Gläsernes Destillationsröhrchen.
- c) Thermometer
- d) Drahtgestell mit Asbestboden
- e) Schlauchstückchen mit Klemmschraube.

B. Kupfernes Luftbad
C Bunsenbrenner.
D. Gläserne Vorlage für das Destillat
E Wasserleitung.
F. Körtingsche Wasserluftpumpe mit Vakuummeter

Das Wasser verdampft und bei weiterem Erhitzen verflüchtigt sich auch die letzte Spur Glyzerin, so daß zuletzt nur ein trockener, fast pulvriger Rückstand bleibt Dieser Rückstand wird gewogen und ist

a) der Destillationsrückstand des Glyzerins,, welcher nach Abzug der erhaltenen anorganischen Aschenmenge, zugleich

b) den organischen Rückstand des Glyzerins repräsentiert Der Gewichtsverlust des Kölbchens inkl Beschickung, abzüglich des ermittelten Wassergehaltes ist

c) der Glyzeringehalt der zur Untersuchung abgewogenen Glyzerinmenge

Auf diesem Wege ist man also in der Lage mit absoluter bis ziemlicher Genauigkeit festzustellen, nicht nur wieviel Glyzerin die Ware enthält,

sondern auch wie sie sich im Destillationsprozeß verhält und wieviel sie mindestens Destillationsrückstand ergibt. In der kleinen Destillationsvorlage D findet man zudem nach Beendigung des Prozesses immerhin 8 bis 10 g Glyzerindestillat, welches man auf Wunsch nach Geruch, Geschmack, Farbe und Entfärbungsfähigkeit, Chlorgehalt usw prüfen kann

Die Temperatur des Luftbades läßt man etwa auf 290° C. kommen, die Temperatur im Inneren des Kölbchens regelt sich dann von selbst, da ja unausgesetzt ein Luftstrom hineingeblasen wird, welcher abkühlend wirkt. Den Luftstrom regelt man durch Einstellen mittels der Klemmschraube e, ebenso den Abstand zwischen der Oberfläche des Glyzerins und der Spitze des Lufteinführungsrohres a, indem man es nach oben zieht, um jedes Spritzen des Glyzerins zu vermeiden Statt eines Luftstromes von Zimmertemperatur, der vollkommen genügt und am einfachsten ist, kann man natürlich auch einen heißen Luftstrom oder etwas überhitzten Wasserdampf bei a einsaugen lassen, wenn dies erwünscht sein sollte

Sach-Register.

Die Registerzahlen beziehen sich auf die in eckiger [Klammer befindlichen, inneren Seitenzahlen

Druck
OTTO WIGAND M B H
Leipzig.

Einzelschriften

zur

Chemischen Technologie

herausgegeben

von

Dr. Th. Weyl

Privatdozent an der Technischen Hochschule zu Berlin

Erster Band

PAPIER

von Prof. G. Dalén

GLAS

von Dr. Bernhard Müller

LEDER

von Prof. Dr. Johannes Paeßler

FETTE, ÖLE, WACHSE USW.

von Dr. C. Stiepel

LEIPZIG 1911

Verlag von Johann Ambrosius Barth

Inhalt von Band I: